

سنتز و بررسی ویژگی‌های نانو بلورک $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ به روش هم‌رسوبی

علی عسجدی^{*}، بابک رئیسی دهکردی، امیر مقصودی پور و احسان مرزبان‌راد
تهران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه سرامیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۰۵/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۰۷/۰۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۰۱۱/۲۹

چکیده

در این تحقیق از مواد اولیه محلول در اسید نیتریک جهت سنتز پیش‌ماده اکسید لانتانیم استرانسیوم منگنز ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) در حمام رسوب اگزالات آمونیوم به روش هم‌رسوبی استفاده گردید. برای بررسی دمای کلسیناسیون از آنالیز حرارتی همزمان (STA) استفاده و دمای بهینه برای کلسیناسیون 1000°C تعیین شد. برای تشخیص فازها و همچنین مراحل کلسیناسیون از پراش اشعه X استفاده شد. با استفاده از معادله ویلیامسون - هال اندازه کریستالیت برابر 46 nm بدست آمد. توزیع اندازه ذرات پودر حاصل از این روش در حدود $1\ \mu\text{m}$ میکرومتر تشخیص داده شد که پودری با مشخصات ذکر شده برای کاربرد در پیل سوختی با توجه به خواص هدایتی آن مناسب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اکسید لانتانیم/استرانسیوم/منگنز، کاتد، هم‌رسوبی، پیل سوختی اکسید جامد.

۱- مقدمه

و هزینه‌بر خواهد بود. بنابراین باید در جستجوی منابع جدید و فرآیند جایگزینی آن در دراز مدت باشیم. آنچه منطقی به نظر می‌رسد این است که در شرایط فعلی جستجوی یک منبع واحد برای جایگزینی با منابع فعلی نباشیم و تامین انرژی را از منابع مختلفی برای زندگی و صنعت خود جویا شویم. پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) به دلیل راندمان بالا در تبدیل انرژی، حداقل آلودگی و انعطاف‌پذیری بالا نسبت به دیگر سوخت‌ها برای تولید نیروی الکتریکی بسیار مناسب است. دمای کاری بالای سیستم SOFC ($1000-800^\circ\text{C}$) مشکل اصلی برای تجاری‌سازی و تطابق‌پذیری طولانی مدت است. به منظور

مصرف انرژی در جهان به عنوان مقوله‌ای فراگیر توجه اکثر کشورها و دولت‌ها همچنین محققان را به خود جلب نموده است در حالیکه نفت همچنان اصلی‌ترین و بزرگترین منبع تولید انرژی بشر است. در نتیجه یکی از رویکردهای اصلی در زمینه انرژی، پیدا کردن منابعی مناسب به عنوان جایگزین برای سوخت فسیلی در آینده نزدیک است. با توجه به اینکه بسیاری از مصارف عمده انرژی جهان کنونی بر پایه مصرف سوخت‌های فسیلی بنا شده است، تغییر و انتقال در نوع منبع انرژی به منبع دیگر فرآیندی وقت‌گیر

^{*} عهده‌دار مکاتبات: علی عسجدی

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۴-۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱-۶۲۰۴۱۳۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸-۶۲۰۱۸۸۸، پست الکترونیکی: a.asjodi@gmail.com

LSM وابستگی زیادی به شرایط فرآیند دارند و کنترل این پارامترها با روش‌های متداول سنتز سرامیک مشکل است چرا که فرآیند بر اساس دیفوزیون ترکیبات در حالت جامد در دماهای بالا می‌باشد. به همین دلیل روش‌های جدیدی برای سنتز LSM بر اساس روش‌های شیمی تر ارائه شده‌اند.

در تحقیقی مشخصه پودرهای پروسکایت برای غشاهای کاتد و اکسیژن ایجاد شده با روش‌های شیمیایی مختلف توسط Sefir و همکارانش [۷] ارائه گردید. همچنین تاثیر روش سنتز بر میزان اکتیویته کاتد توسط Bell و همکارانش [۸] مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که سنتز هم‌رسوبی از کربنات، پودری ریزتر با ترکیب و ساختار سطحی هم‌وزن تر ارائه می‌دهد؛ بنابراین برای کاربردهای هدایتی در سیستم‌های SOFC مناسب‌تر است. در هر دو تحقیق روش تولید LSM مبتنی بر روش هم‌رسوبی کربنات بوده است که توسط Tanaka و همکارانش [۹] نیز شرح داده شده است؛ آنها از عامل رسوب‌دهنده Na_2CO_3 استفاده نمودند. روش تهیه LSM بر مبنای هم‌رسوبی توسط Ghosh و همکارانش [۱۰] گسترش داده شد که در روش آنها عامل رسوبی کربنات آمونیوم بود.

در تحقیق حاضر روش هم‌رسوبی اگزالاتی برای ایجاد حمام رسوب به کار رفته است. در این مطالعه، ماده کاتدی LSM نانوکریستالی با روش هم‌رسوبی سنتز شد و خواص پودر با ابزارهای آزمایشگاهی مختلف مورد آنالیز قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه شامل مواد زیر می‌باشد:

- اکسید لانتانیم (La_2O_3) (محصول Merck به شماره Art ۱۲۲۲۰ خلوص ۹۹/۹۹٪ و وزن مولکولی ۳۲۵/۸۱ گرم بر مول)
- کربنات استرانسیوم (SrCO_3) (محصول Merck به شماره Art ۱۰۷۸۶۱/۰۵۰۰ خلوص ۹۹/۹۹٪ و وزن مولکولی ۱۴۷/۶۳ گرم بر مول)

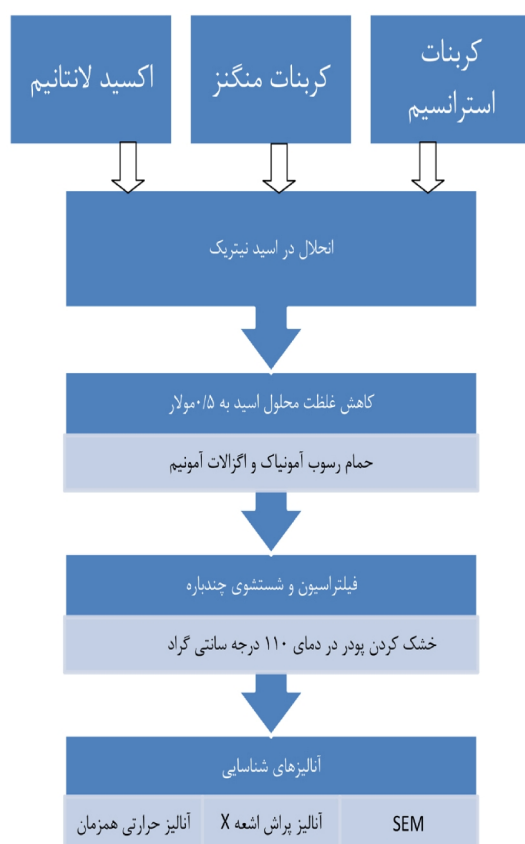
افزایش مدت زمان کارکرد SOFC و کاهش هزینه‌های سیستم، دمای کاری باید کاهش داده شود لذا کاهش دمای کاری مناسب SOFC یکی از موضوعات تحقیقاتی امروز در دنیا می‌باشد. چندین گروه تحقیقاتی سعی بر کاهش این دما برای SOFC دارند.

لانتانیم استرانسیوم منگنز ماده کاتدی مناسب برای پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFC) بر پایه الکترولیت زیرکونیای پایدار شده می‌باشد [۱]. در حال حاضر ترکیب اسمی $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.2$) یا LSM معمولاً در صنعت پیل سوختی استفاده می‌شود. مواد کاتدی پایه LSM تنها وابسته به ترکیب شیمیایی، مشخصات ساختاری و ترمودینامیکی نمی‌باشند بلکه توزیع اندازه تخلخل، اندازه دانه و ریز ساختار نهایی نیز پارامترهای بسیار مهمی در این مواد کاتدی هستند [۴-۲]. در عمل تخلخل و توزیع اندازه تخلخل نقش مهمی را به خاطر نقش دوگانه LSM در سیستم SOFC ایفا می‌کنند به عبارت دیگر، LSM یک الکتروکاتالیست موثر و به طور همزمان نفوذپذیر به گازهای کاتدی است.

جنبه دیگر استفاده از LSM، هم‌وزن کنندگی و برهمکنش با الکترولیت پایه زیرکونیایی است. یکی از مزایای این برهمکنش بین لایه کاتدی LSM و الکترولیت پایه زیرکونیایی در سیستم SOFC، دیفوزیون (در مرز فازی) Y_2O_3 از فاز زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا (Yttria Stabilized Zirconia) به فاز LSM است. دیفوزیون منجر به تشکیل زیرکونیای تتراگونال و یا مونوکلینیک می‌شود. چنین انتقال ساختار کریستالی در ZrO_2 با تغییر حجمی انجام می‌شود و بدنبال آن ترک (با شدت بیشتر هنگامی که سیستم SOFC به طور مکرر تحت گرمایش و سرمایش باشد) را منجر می‌شود [۵]. علاوه بر این مشکل، محصولات با مقاومت الکتریکی بالا در مرز فازی کاتد/الکترولیت، شبیه $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ، تشکیل می‌شوند. فاز $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ عموماً در سیستم‌هایی بر پایه $\text{LaMnO}_{3+d}/\text{YSZ}$ بعد از عملیات حرارتی در دمای بالا ایجاد می‌شود. برای جلوگیری از تشکیل $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ، منگنز-لانتانیم با غلظت‌های نسبتاً پایین دوپ می‌شوند.

افزودن بیشتر Sr، احتمال تشکیل فاز SrZrO_3 با هدایت پایین را افزایش می‌دهد. مشخصات هم‌وزنی و ریزساختار

انجام شد. بعد از این مرحله به منظور تعیین پودر بهینه تک فاز LSM تحت آنالیز فازی XRD انجام گردید. الگوهای XRD پودر کلسینه شده LSM برای ارزیابی ثبت شدند. در نهایت برای بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Cambridge S360) استفاده شد. همچنین جهت تعیین اندازه نانوذرات از روش ویلیامسون-هال استفاده شد [۱۱]. برای اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات پودر سنتزی از دستگاه آنالیز ذرات لیزر ساخت شرکت Fritsch آلمان استفاده گردید.



شکل ۱: فلوجارت فرآیند سنتز پودر LSM.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعات STA

شکل ۲ رفتار حرارتی پودر رسوبی را با آنالیز STA نشان می‌دهد. پیک گرماگیر در دمای کمتر از 200°C ممکن است به خاطر از دست دادن آب جذب شده باشد در حالی که می‌توان پیک گرماگیر در حوالی 480°C را به تجزیه

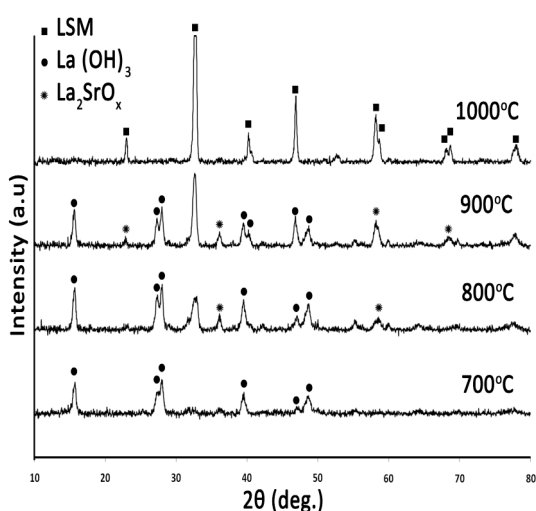
کربنات منگنز آبدار ($\text{MnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (محصول Merck) به شماره Art ۵۹۲۴ خلوص ۹۹/۹۹٪ و وزن مولکولی ۱۱۴/۹۵ (گرم بر مول) - اسید نیتریک غلیظ (محصول Merck) به خلوص ۶۸٪ با شماره Art ۲۰۴۰۶/۳۶۷ و وزن مولکولی ۶۳/۱ گرم بر مول) به عنوان حلال - محلول آبی آمونیاک ۲۵٪ (NH_3 محصول Merck) به شماره Art ۲۵۰۰/۰۵۴۳۲/۱ برای تنظیم pH حمام رسوب - آب دیونیزه برای رقیق کردن محلول اولیه، حمام رسوب و همچنین شستشوی رسوب

۲-۲- روش انجام کار

شکل ۱ فلوجارت انجام فرآیند سنتز پودر LSM را نشان می‌دهد. ابتدا محلول‌های نیترات لاتانیم، نیترات استرانسیوم و نیترات منگنز، با انحلال اکسید لاتانیم (La_2O_3) و کربنات استرانسیوم (SrCO_3) و کربنات منگنز (MnCO_3) جداگانه در اسید نیتریک غلیظ آماده می‌شوند. مقادیر محاسبه شده از هر محلول برای ایجاد ترکیب استوکیومتری $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ مخلوط شدند. سپس با اضافه شدن به آب، غلظت اسید تا 0.5 M کاهش پیدا کرد.

محلول مخلوط شده به صورت قطره‌ای به یک حمام رسوب حاوی محلول اگزالات آمونیم به منظور تشکیل رسوب کامل La-Mn-Sr اضافه گردید. pH حمام رسوب با افزودن کمی آمونیاک روی مقدار ۱۰ تنظیم شد. دمای مخلوط واکنش در حمام رسوب در 25°C تنظیم شده و ثابت نگه داشته شد. رسوب فیلتر و بعد از فیلتراسیون چندین بار با محلول آب دیونیزه شستشو گردید. رسوب شسته شده در دمای اتاق خشک و سپس بر روی پودر حاصل به منظور بررسی رفتار حرارتی از دمای اتاق تا دمای 1000°C مطالعات آنالیز حرارتی همزمان (STA) با دستگاه PL1640 صورت گرفت. بر اساس مطالعات STA، کلسیناسیون پیش ماده پودر در محدوده دمایی زیر 1000°C انجام شد.

بعد از فرآیند خشک کردن، عملیات کلسیناسیون در دماهای 700°C ، 800°C ، 900°C و 1000°C به مدت ۳ ساعت



شکل ۳: الگوهای XRD نمونه‌های پودری کلسینه شده در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد.

۳-۳- تعیین اندازه کریستالیت‌ها از رابطه

ویلیامسون - هال

یکی دیگر از کاربردهای الگوهای XRD علاوه بر تعیین نوع فاز، تعیین اندازه بلورک‌ها می‌باشد. از آنجایی که در دمای ۱۰۰۰ °C، تشکیل یک فاز LSM از طریق XRD تصدیق شد؛ بنابراین پودر کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۳ ساعت برای ارزیابی اندازه کریستالیت مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه هر چه پودر ریزتر باشد ساختار سطحی آن نیز هم‌وزن‌تر خواهد بود. لذا پارامتر اندازه کریستالیت فاکتور مهمی در این مورد است.

بدین منظور از روش ویلیامسون - هال برای تعیین اندازه کریستالیت اقدام شد [۱۱]. این محاسبات نشان می‌دهد که متوسط اندازه کریستالیت نمونه کلسینه شده در ۱۰۰۰ °C، ۶۳ nm می‌باشند. لذا این اندازه می‌تواند نتیجه خوبی در راستای ریزدانه‌گی باشد.

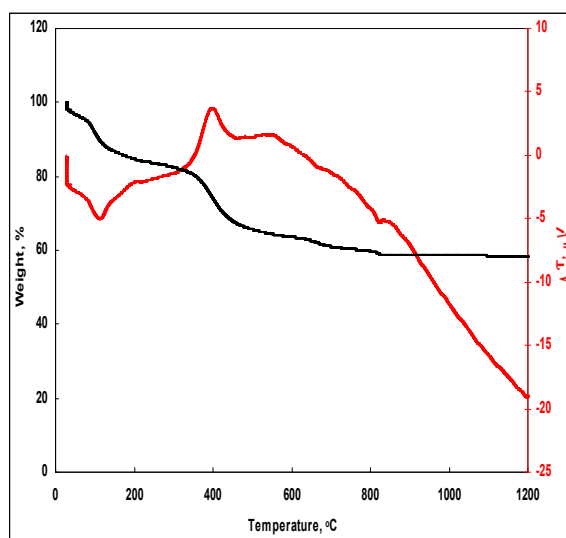
۳-۴- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای تایید نتایج XRD، پودر کلسینه شده در ۱۰۰۰ °C، از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴a-d تصاویر پودر کلسینه شده در دماهای متفاوت و با بزرگنمایی‌های متفاوت را نشان می‌دهد.

کامل هیدروکسیدها و تجزیه جزئی کربنات از مواد رسوب نسبت داد.

پیک گرماگیر دیگری در بالای ۷۵۰ °C به خاطر تجزیه کامل کربنات و شروع تشکیل فاز LSM باشد. به کمک آنالیز حرارتی وزنی TGA این نوع واکنش‌های تجزیه در دماهای ذکر شده تصدیق می‌شود.

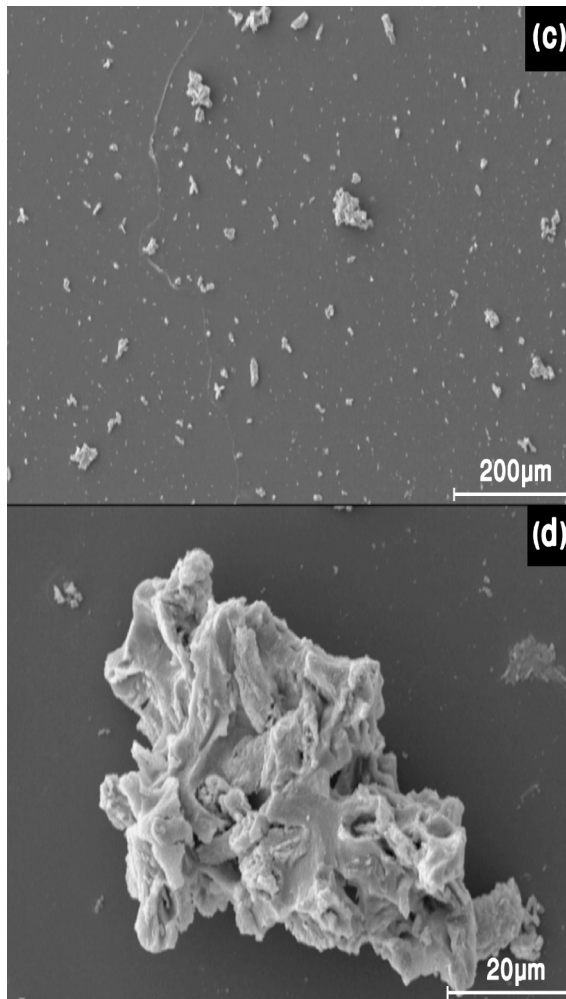
اختلاف کم پیک‌ها از آنالیز حرارتی DTA منجر به محدوده دمایی ۲۰۰-۵۰ °C می‌شود که اصولاً به دلیل از دست دادن مولکول‌های آبی به همراه یون‌های CO_3^{2-} از رسوب است. حتی در محدوده دمایی ۷۵۰-۵۰۰ °C، واکنش تجزیه یونی ادامه دارد. در دمای بالای ۸۰۰ °C، ظهور پیک کوچک گرمازا ممکن است به خاطر تشکیل فاز LSM باشد. این فرض بعداً از طریق مطالعات XRD تصدیق خواهد شد.



شکل ۴: رفتار حرارتی پودر پیش‌ماده.

۳-۲- بررسی الگوی پراش X (XRD)

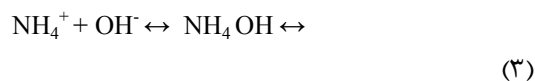
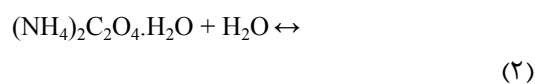
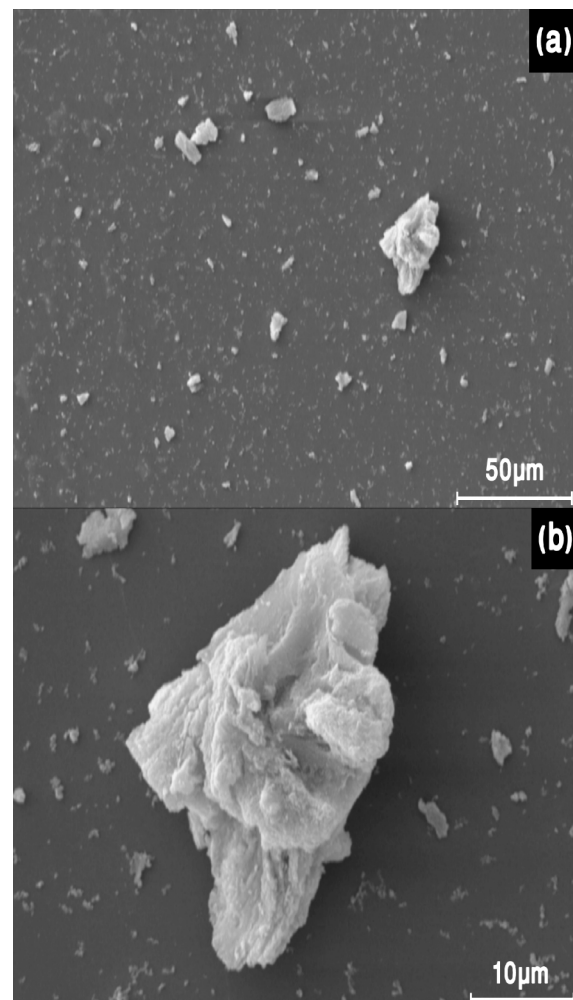
الگوهای XRD نمونه‌های پودری کلسینه شده در دماهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است که تشکیل ناقص LSM در دمای ۹۰۰ °C را تصدیق می‌نماید. به طوری از نتایج XRD مشاهده می‌شود، فقط بالای این دما، تشکیل فاز کامل یا تک فاز LSM ممکن است. بنابراین نتایج XRD نشان می‌دهند که ماده تک فاز می‌تواند با روش هم‌رسوبی در دمای ۱۰۰۰ °C و بالاتر حاصل شود.

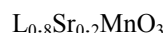
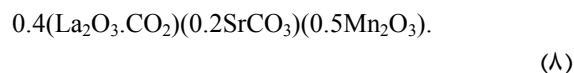


شکل ۴: تصاویر SEM از پودر کلسینه شده در دماهای مختلف (a) پودر کلسینه شده در دمای ۹۰۰ °C، (b) پودر کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ °C با بزرگنمایی بالاتر، (c) پودر کلسینه شده در دمای ۹۰۰ °C و (d) پودر کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ °C با بزرگنمایی بالاتر.

همانطور که از مقایسه شکل ۴-b و ۴-d مشاهده می‌شود، ساختار پودری که در دمای ۱۰۰۰ °C کلسینه شده از پودری که در دمای ۹۰۰ °C کلسینه شده، متخلخل‌تر است که ناشی از خروج گاز و کلسیناسیون کامل می‌باشد. این تصاویر نشان می‌دهد با روش هم‌رسوبی پودر حاصله دارای ساختار نانومتري، هموزن و ریزدانه می‌باشد که بسیار مناسب برای کاربردهای هدایتی می‌باشد. طبیعت رسوب در سیستم حاضر، گرانوله بود و به راحتی قابل فیلتر شدن است.

در این مطالعه تحقیقی انجام شده تا ترکیب شیمیایی رسوب از نتایج DTA-TGA و اندازه کریستالیت‌ها به منظور اثبات دستیابی به نانو بلورک از XRD تعیین شود. در مطالعه حاضر، تعادل‌های زیر در محلول رسوب انتظار بود [۱۲]:



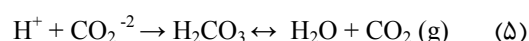


واکنش‌های تجزیه در دمای 810°C که حدود $7/3$ درصد افت وزن دارد.

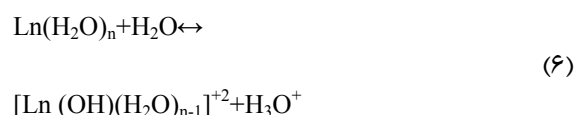


واکنش‌های تجزیه در حدود 480°C بر اساس تحقیقات گزارش شده بر روی نیترات لانتانید و منگنز هستند [۱۴، ۱۷]. افت وزن کلی اندازه‌گیری شده توسط آنالیز TG تقریباً $22/7\%$ در محدوده دمایی 580°C - 150°C تعیین شد. تغییر کم ممکن است به خاطر مقادیر فرضی x ، y و z برای رسوب بر پایه Mn یا ممکن است به خاطر مقدار اضافی آب جذب شده در ماده پیش‌ساز باشد. در حدود 810°C ، تجزیه مواد پیش‌ساز با افت وزنی کل $30/5\%$ از محدوده دمایی 150°C کامل شده است. محاسبه تئوریک در مورد حاضر هم چنین تقریباً با مقادیر نشان داده شده یکسان است. اما در این دما (810°C) تشکیل فاز LSM از مشاهدات XRD کامل نمی‌باشد (شکل ۲). پیک‌های گرم‌زای کوچک در محدوده دمایی بالا 900°C - 1000°C نشانه واکنش بیشتر برای تشکیل فاز کامل می‌باشند. الگوی XRD پودر کلسینه شده در این محدوده دمایی نیز این مشاهدات را ثابت و تصدیق می‌کنند.

در مورد پودرهای کلسینه شده می‌توان گفت که اندازه بلورک‌های این پودرها، فاکتور بحرانی در خواص نهایی آنها است. برای بررسی این پارامتر XRD و SEM دو ابزار بسیار مناسب هستند. همانطور که نتایج XRD نشان دادند، ماده تک فاز LSM در دمای 1000°C قابل تولید است و در دماهای قبل آن فاز میانی نیز مشاهده می‌شود که با افزایش دما این فازهای میانی نیز تحت واکنش بیشتر به تک فاز LSM تبدیل می‌شوند. اما از سوی دیگر، پیک‌های XRD مربوط به LSM در دماهای متفاوت از لحاظ شدت و پهنای پیک تغییر می‌کنند به طوری که مشاهده می‌شود، در دمای 700°C پیک‌ها نسبت به دماهای بالاتر پهن‌تر می‌باشند. اما با افزایش دما این پیک‌ها باریک‌تر



کاتیونهای Ln تحت هیدراتاسیون و هیدرولیز در آب به گونه‌های کمپلکس مختلف تشکیل می‌شود [۱۳]:

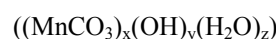
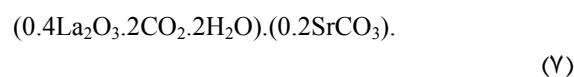


در حین رسوب‌گذاری، کمپلکس‌های تشکیل شده در بالا بعد از واکنش با آنیون‌های کربنات، رسوب تشکیل می‌دهند.

از آنجایی که رسوب در حضور مقادیر بالاتر آنیون‌های کربنات انجام می‌شود، احتمال تشکیل کربنات و کربنات هیدروکسید ماکزیم هستند. برای مواد لانتانید، هنگامی که این نوع واکنش‌ها در دماهای بالای 70°C انجام می‌شوند، محصول $[\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ [۱۴، ۱۵]. تحت شرایط مشابه، منگنز، به صورت نیترات منگنز رسوب می‌کند. اما به لحاظ عملی نیترات منگنز ایجاد شده در چنین روشی نمی‌تواند هرگز استوکیومتری باشد و فرمول‌ها می‌توانند به صورت $\text{Mn}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ تصحیح شوند [۱۶].

معمولاً در $x > 0/75$ ، y بین $0/2$ و $0/45$ و مقدار z در محدوده $0/45 - 0/4$ قرار داد.

بنابراین، فرمول‌های پیش‌سازهای رسوب‌یافته بعد از شستشو و خشک کردن می‌تواند به صورت فرمول زیر نوشته شود:



رفتار تجزیه این پیش‌سازها بعد از خروج کامل آب جذب شده (در 200°C) به صورت زیر بیان می‌شود با فرض اینکه:

$$z=0.5 \text{ و } Y=0.25, X=0.875$$

در دمای 420°C حدود $22/7$ افت وزنی وجود دارد.

لذا دمای 980°C دمای بسیار مناسب برای کلسیناسیون و دستیابی به تک فاز LSM است. چون دماهای بالاتر تمامی گرما صرف آگلومراسیون و رشد دانه‌ها خواهد شد که در خواص نهایی پودر اثر مثبتی نخواهد داشت. در نهایت، آزمون PSA با دستگاه Fritsch GmbH اندازه متوسط ذرات را با احتساب گرانبه شدن آنها، در حدود ۱ میکرومتر تشخیص داد که در شکل ۵ آورده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پودر تک فاز $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ با روش هم‌رسوبی با هدف بهینه‌سازی شرایط تولید و ایجاد رسوب قابل فیلتر شدن سنتز شد. شرایطی از قبیل $\text{pH} = 10$ و دمای کلسیناسیون $T=1000^{\circ}\text{C}$ ، بهترین حالت بهینه برای سنتز پودر تک فاز بودند. در نهایت پودری با ابعاد کریستالی ۶۳ nm سنتز شد که ریزدانه‌گی آن بسیار مناسب برای کاربردهای هدایتی بود.

سپاسگزاری

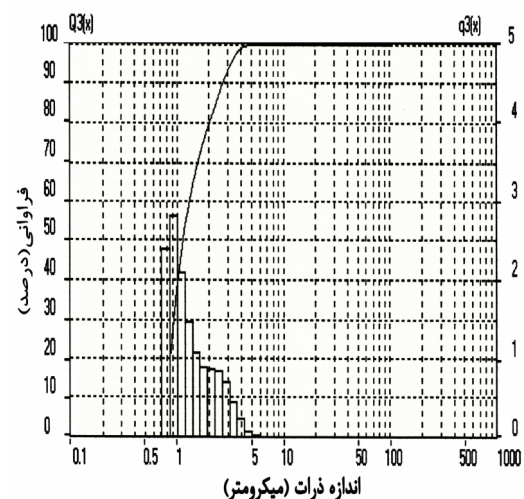
وظیفه خود می‌دانیم از راهنمایی‌های ارزنده اساتید پژوهشگاه مواد و انرژی در راستای ویرایش مقاله و مسئولین و کارشناسان محترم آزمایشگاه‌های دانشگاه تربیت مدرس و تمام افرادی که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند تشکر و قدردانی نماییم.

مراجع

- [1] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1993, 563.
- [2] R. Mahesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, C.N.R. Rao, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1996, 2291.
- [3] Y. Huang, Z. Xu, C. Yan, Z. Wang, T. Zhu, C. Liao, *Solid State Commun.*, **114**, 2000, 43.
- [4] N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, Y. Du, *J. Phys. Rev.*, **B56**, 1997, 8138.
- [5] L. Kilizendermann, D. Das, D. Bahadur, R. Weiss, H. Nickel, K. Hilpert, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1997, 909.
- [6] C. Clausen, C. Bagger, J.B. Bilde-Sorensen, A. Horsewell, *J. Solid State Ionics*, **70**, 1994, 59.
- [7] R.J. Bell, G.J. Millar, J. Drennan, *J. Solid State Ionics*, **131**, 2000, 211.
- [8] J. Sefir, S. Vaucher, P. Holtappels, U. Vogt, H.J. Schindler, J. Vanherle, E. Suvorova, P. Buffat, D. Perret, N. Xanthopoulos, O. Bucheli, *J. Eur. Cer. Soc.*, **25**, 2005, 1991.
- [9] J. Tanaka, K. Takahashi, Y. Yajima, M. Tsukioka, *Chemistry Letters*, **5**, 1982, 1847.
- [10] A. Ghosh, A. K. Sahu, A.K. Gulnar, A.K. Suri, *Scripta Materialia*, **52**, 2005, 1305.

می‌شوند و این نشان‌دهنده رشد دانه‌ها علاوه بر واکنش برای رسیدن به تک فاز LSM می‌باشد. چنین رفتاری کاملاً در شکل ۵ قابل مشاهده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که پارامتر اندازه بلورک وابستگی زیادی بر دمای کلسیناسیون دارد. از آنجایی که پودر ریزتر خواص کاربردی بهتری نیز دارد. پس دستیابی به دمای بهینه کلسیناسیون بسیار مهم است. در نهایت با بررسی‌های انجام شده دمای بهینه کلسیناسیون 980°C تخمین زده شد.

برای تصدیق نتایج محاسبات اندازه ذرات از الگوی XRD، مشاهدات میکروسکوپی انجام شد. این مشاهدات علاوه بر تصدیق مشاهدات XRD، به نوعی به تفسیر نتایج STA کمکی موثر می‌کند. در نمونه کلسینه شده در 700°C ذرات پودر ریزتر و ساختار آنها به نظر چگال‌تر بودند. اما در نمونه کلسینه شده در 1000°C ساختار پودر حالت توخالی اما اندازه ذرات پودر کمی درشت‌دانه‌تر به نظر می‌آیند. این نشان می‌دهد که در دمای 700°C خروج گازها به صورت کامل انجام نگرفته است؛ در حالی که در دمای 1000°C این خروج به صورت کامل انجام شده است و منجر به تخلخل و ساختار توخالی پودرها شده است. همچنین تفاوت زیادی در اندازه پودرها مشاهده نشده است که نشان می‌دهد غالب انرژی تامین شده از طریق دما صرف تکمیل شدن واکنش و خروج گاز شده است و انرژی چندانی برای افزایش رشد دانه‌ها باقی نمانده است.



شکل ۵: توزیع اندازه ذرات پودر سنتز شده.

- Rao, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1966, 1165.
- [15] J. Preiss, A.Z. Dussik, *J. Anorg. Allg. Chem.*, **131**, 1923, 275.
- [16] A.J. Hegediis, K. Martin, *Microchimica Acta*, **72**, 1966, 833.
- [17] R.P. Wasterdahl, P.J. Leader, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **5**, 1969, 199.
- [11] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica*, **1**, 1953, 22.
- [12] J.G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 2003, 915.
- [13] J. M. López Nieto, J. L. G. Fierro, L. González Tejuca, G. Kremení, *Journal of Catalysis*, **107**, 1987, 325.
- [14] R.L. Sastry, S.R. Yoganarasimhan, P.N. Mehrotra, C.N.R.