



دانشگاه گجرات

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز و مطالعه خصوصیات نانو اورتوفریت لانتانیم دوپه شده با

Zn(II), Eu(III)

استاد راهنما

دکتر عبدالعلی عالمی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

محمد تقی صادقی سرخنی

اسفند ۱۳۸۶

حمد خدائی را که اول همه آثار هستی اوست و قبل از او اولی نبوده، و آخر است بی آنکه پس از او آخری باشد. پاس خدای را بر آنچه از وجود مبارکش به ما شناسانده، و بر آنچه از سنگرش به ما الهام فرموده، و بر آن درهای دانش که به پروردگارش بر ما گشوده. پاسی که حدش را پایانی، و شماره آن را حسابی، و پایان آن را نهایتی، و مدت آن را انقطاعی نباشد، پاسی که باعث رسیدن به طاعت و بخشش او، و سبب رضا و خشنودی او، و وسیله آمرزش او، و راه به سوی بهشت او، و پناه از انتقام او، و یار و مددگار بر طاعت او، و مانع از معصیت او، و کمک بر اداء حق و وظائف حضرت او باشد.

((فرازی از صحیفه سجادیه))

حمد خدائی را که اول همه آثار هستی اوست و قبل از او اولی نبوده، و آخر است بی آنکه پس  
از او آخری باشد. سپاس خدای را بر آنچه از وجود مبارکش به ما شناسانده، و بر آنچه از شکرش  
به ما الهام فرموده، و بر آن درهای دانش که به پروردگارش بر ما گشوده. پاسی که حدش را  
پایانی، و شماره آن را حسابی، و پایان آن را نهایی، و مدت آن را انقطاعی نباشد، پاسی که  
باعث رسیدن به طاعت و بخشش او، و سبب رضا و خوشنودی او، و وسیله آمرزش او، و راه  
به سوی بهشت او، و پناه از انتقام او، و یار و مددگار بر طاعت او، و مانع از معصیت او، و  
کجک بر اداء حق و وظائف حضرت او باشد.

((فرزنی از صحیفه سجادی))

نام خانوادگی دانشجو : صادقی سرخنی	نام : محمد تقی
عنوان پایان نامه : سنتز و مطالعه خصوصیات نانو اورتوفریت لانتانیم دوپه شده با Zn(II), Eu(III)	
استاد راهنما : دکتر عبدالعلی عالمی استاد مشاور : دکتر علی اکبر خاندان	
مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد	رشته : شیمی
گرایش : معدنی	دانشگاه : تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی : اسفند ۱۳۸۶	تعداد صفحه : ۱۰۷
کلید واژه ها : پروسکیت، اکسید لانتانیم، اکسید روی، اکسید اروپیم، سل ژل.	
چکیده :	
<p>در پروژه حاضر نانوپروسکیت <math>\text{LaFeO}_3</math> و سیستم‌های دوپه شده آن با اکسیدهای روی (<math>\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3</math>)، و اروپیم (<math>\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3</math>) به روش سل-ژل خود احتراقی سنتز شد. اکسیدهای نوع پروسکیت (با فرمول عمومی <math>\text{ABO}_3</math>) به عنوان مواد سرامیکی برای بیش از دو دهه مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند. زیرا دارای خواص فیزیکی و کاربردهای جالب و متنوعی از قبیل پایداری زیاد در مقابل گرما، فعالیت الکتریکی و مغناطیسی فوق‌العاده‌ای هستند، و همچنین به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های مختلفی کاربرد دارند. اکسید مختلط لانتانیم آهن با فرمول <math>\text{LaFeO}_3</math> به عنوان یک پروسکیت، به جهت داشتن برخی از خواص فوق‌الذکر همواره میزبان مناسبی برای دیگر یون‌های خاک‌های نادر و یون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشد.</p> <p>سرامیک‌های سنتز شده با بهره‌گیری از دیفراکسیون اشعه X (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی (SEM)، آنالیز حرارتی (TG-DTA) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در مورد سیستم‌های دوپه شده روی نمونه‌ها تا <math>x=0/02</math> و در مورد سیستم‌های دوپه شده Eu نمونه‌ها تا <math>x=0/1</math> بصورت پروسکیت تک فاز می‌باشند. میانگین اندازه ذرات با استفاده از پیک واقع در <math>2\theta = 31-33^\circ</math> و با کمک رابطه معروف دبی-شرر برای نمونه‌های دوپه شده Zn و Eu به ترتیب <math>58/72</math>، <math>35/27</math> نانومتر تعیین شد.</p>	

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱-۱-۱	مقدمه.....
۲-۱	پیشینه پژوهش.....
۱-۲-۱	لانتانیم.....
۲-۲-۱	اروپیم.....
۳-۲-۱	آهن.....
۱-۳-۲-۱	هماتیت $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....
۲-۳-۲-۱	مگنتیت Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....
۴-۲-۱	روی.....
۳-۱	سل - ژل.....
۱-۳-۱	شیمی و تکنولوژی سل - ژل.....
۲-۳-۱	چگونگی انجام فرایند سل - ژل.....
۱-۲-۳-۱	هیدرولیز.....
۲-۲-۳-۱	تراکم.....
۳-۲-۳-۱	عملیات حرارتی.....
۳-۳-۱	کاربردهای فرایند سل - ژل و محصولات آن.....

- ۱-۳-۳-۱- تولید سرامیک فشرده زیروژل با روش سل-ژل..... ۱۶
- ۱-۳-۳-۲- تولید مواد چند سازه با روش سل-ژل..... ۱۶
- ۱-۳-۳-۳- تولید آئروژل به روش سل-ژل..... ۱۷
- ۴-۱- ساختمان و خواص سرامیک ها..... ۱۹
- ۵-۱- ساختار پروسکیت ها ..... ۲۰
- ۱-۵-۱- ساختار کریستالی ..... ۲۰
- ۱-۵-۲- خواص فیزیکی..... ۲۲
- ۶-۱- مراحل تهیه مواد سرامیکی..... ۲۴
- ۷-۱- زینتر کردن جامد..... ۲۵
- ۸-۱- طیف سنجی پراش اشعه X..... ۲۶
- ۹-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۲۹
- ۱۰-۱- هدف از کار پژوهشی..... ۳۰

### فصل دوّم : مواد و روش ها

- ۱-۲- مواد مورد استفاده..... ۳۱
- ۲-۲- دستگاه های مورد استفاده..... ۳۱
- ۳-۲- روش سنتز..... ۳۲
- ۱-۳-۲- روش تهیه  $\text{LaFeO}_3$ ..... ۳۲
- ۲-۳-۲- روش تهیه  $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ..... ۳۲

- ۳-۳-۲- روش تهیه  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ..... ۳۳
- ۴-۲- تهیه اکسید روی به روش سل- ژل خود احتراقی ..... ۳۳
- ۵-۲- تهیه اکسید اروپیم به روش سل- ژل خود احتراقی ..... ۳۳

### فصل سوّم : بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- سنتز  $\text{LaFeO}_3$  ..... ۳۷
- ۲-۳- بررسی حالات اکسیدهای فلزی در سیستم  $\text{LaFeO}_3$  ..... ۴۰
- ۱-۲-۳-  $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  ..... ۴۰
- ۲-۲-۳-  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ..... ۵۲
- ۳-۳- بررسی اندازه ذرات ..... ۷۰
- ۴-۳- آنالیز توسط طیف سنجی مادون قرمز ..... ۷۳
- ۵-۳- بررسی های TG-DTA ..... ۸۲
- ۶-۳- بررسی های SEM ..... ۸۵
- نتیجه گیری و پیشنهادات ..... ۹۵
- ضمیمه ۱ ..... ۹۷
- ضمیمه ۲ ..... ۹۸
- ضمیمه ۳ ..... ۹۹
- ضمیمه ۴ ..... ۱۰۰
- ضمیمه ۵ ..... ۱۰۱

۱۰۲.....ضمیمه ۶

۱۰۳.....منابع



## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱. مزایا و محدودیت های فرایند سل- ژل.....	۱۸
جدول ۱-۲- مواد مورد استفاده .....	۳۱
جدول ۲-۲- مقادیر مواد مورد استفاده جهت تهیه $LaZn_xFe_{1-x}O_3$ .....	۳۴
جدول ۲-۳- مقادیر مواد مورد استفاده جهت تهیه $La_{1-x}Eu_xFeO_3$ .....	۳۵
جدول ۳-۱. مشخصات طیف $LaFeO_3$ سنتزی .....	۳۹
جدول ۳-۲. مقادیر Zn دوپه شده بجای Fe و مقادیر Fe مورد استفاده.....	۴۰
جدول ۳-۳. ساختارهای اکسید روی در شرایط مختلف.....	۴۱
جدول ۳-۴. مشخصات طیف ZnO سنتزی.....	۴۳
جدول ۳-۵. دهای مشاهده شده در نمونه a ( $Zn = 1\% \text{ mol}$ ) و مقایسه آن با نمونه دوپه نشده.....	۴۵
جدول ۳-۶. دهای مشاهده شده در نمونه b ( $Zn = 2\% \text{ mol}$ ) و مقایسه آن با نمونه دوپه نشده.....	۴۷
جدول ۳-۷. دهای مشاهده شده در نمونه c ( $Zn = 3\% \text{ mol}$ ) و مقایسه آن با نمونه دوپه نشده.....	۴۹
جدول ۳-۸. مقادیر Eu دوپه شده بجای La و مقادیر La مورد استفاده.....	۵۲
جدول ۳-۹. ساختارهای اکسید اروپیم در شرایط مختلف.....	۵۳
جدول ۳-۱۰. مشخصات طیف $Eu_2O_3$ سنتزی.....	۵۵
جدول ۳-۱۱. دهای مشاهده شده در نمونه a ( $Eu = 2\% \text{ mol}$ ) و مقایسه آن با نمونه دوپه نشده.....	۵۷
جدول ۳-۱۲. دهای مشاهده شده در نمونه b ( $Eu = 10\% \text{ mol}$ ) و مقایسه آن با نمونه دوپه نشده.....	۵۹

جدول ۳-۱۳. dهای مشاهده شده در نمونه c (Eu = ۱۵ mol %) و مقایسه آن با نمونه دوپه نشده... ۶۱

جدول ۳-۱۴. نتیجه حاصل برای اندازه ذرات نمونه های سنتز شده  $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  ..... ۷۱

جدول ۳-۱۵. نتیجه حاصل برای اندازه ذرات نمونه های سنتز شده  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ..... ۷۲

## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱. ساختار هماتیت	۵.....
شکل ۲-۱. ساختار مگنتیت	۶.....
شکل ۳-۱. طرح کلی فرایند سل-ژل	۹.....
شکل ۴-۱. چگونگی تاثیر PH محلول بر سرعت هیدرولیز	۱۱.....
شکل ۵-۱. زمان تشکیل ژل به عنوان تابعی از نسبت آب/تترا اتوکسی سیلان (TEOS)	۱۳.....
شکل ۶-۱. ساختار شبکه پلیمری محصول به دست آمده از فرایند سل-ژل الف) کاتالیزور اسیدی، ب) کاتالیزور بازی	۱۴.....
شکل ۷-۱. طرح کلی از شرایط و محصولات مختلف فرایند سل-ژل	۱۵.....
شکل ۸-۱. ساختار پروسکیت ایده آل $ABO_3$	۲۰.....
شکل ۹-۱. ساختار پروسکیتی $BaTiO_3$	۲۳.....
شکل ۱۰-۱. ساختار پروسکیتی $SrRuO_3$	۲۳.....
شکل ۱۱-۱. ساختار پروسکیتی $LaFeO_3$	۲۳.....
شکل ۱۲-۱. ساختار پروسکیتی $YBa_2Cu_3O_7$	۲۴.....
شکل ۱۳-۱. نمایش تصویری زیتتر کردن جامد: a) ذرات قبل از زیتتر کردن b) ذرات بعد از زیتتر کردن	۲۵.....
شکل ۱۴-۱. پراش پرتو X توسط یک بلور	۲۷.....
شکل ۱۵-۱. پهنای پیک در نصف ارتفاع	۲۸.....

- شکل ۱-۲- شمای کلی روش سل-ژل خود احتراقی برای سنتز سرامیک های نانو اورتو فریت لانتانیم و گونه های دوپه شده آن ..... ۳۶
- شکل ۱-۳. طیف XRD مربوط به پودر حرارت داده شده  $\text{LaFeO}_3$  در دمای  $800^\circ\text{C}$  ..... ۳۸
- شکل ۲-۳. طیف XRD مربوط به اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) ..... ۴۲
- شکل ۳-۳. طیف XRD مربوط به نمونه a ( $\text{Zn} = 1\%$  mol) ..... ۴۴
- شکل ۴-۳. طیف XRD مربوط به نمونه b ( $\text{Zn} = 2\%$  mol) ..... ۴۶
- شکل ۵-۳. طیف XRD مربوط به نمونه c ( $\text{Zn} = 3\%$  mol) ..... ۴۸
- شکل ۶-۳. مقایسه تغییرات طیف XRD با افزایش میزان Zn ..... ۵۱
- شکل ۷-۳. طیف XRD اکسید اروپیم سنتزی ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) ..... ۵۴
- شکل ۸-۳. طیف XRD مربوط به نمونه a ( $\text{Eu} = 2\%$  mol) ..... ۵۶
- شکل ۹-۳. طیف XRD مربوط به نمونه b ( $\text{Eu} = 10\%$  mol) ..... ۵۸
- شکل ۱۰-۳. طیف XRD مربوط به نمونه c ( $\text{Eu} = 15\%$  mol) ..... ۶۰
- شکل ۱۱-۳. طیف XRD مربوط به نمونه d ( $\text{Eu} = 30\%$  mol) ..... ۶۳
- شکل ۱۲-۳. طیف XRD مربوط به نمونه e ( $\text{Eu} = 40\%$  mol) ..... ۶۴
- شکل ۱۳-۳. طیف XRD مربوط به نمونه f ( $\text{Eu} = 60\%$  mol) ..... ۶۵
- شکل ۱۴-۳. طیف XRD مربوط به نمونه g ( $\text{Eu} = 80\%$  mol) ..... ۶۷
- شکل ۱۵-۳. مقایسه تغییرات طیف XRD با افزایش میزان Eu ..... ۶۹
- شکل ۱۶-۳. تغییرات اندازه ذرات نمونه های سنتز شده مربوط به  $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  بر حسب میزان Zn ..... ۷۰
- شکل ۱۷-۳. تغییرات اندازه ذرات نمونه های سنتز شده مربوط به  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  بر حسب میزان Eu ..... ۷۱
- شکل ۱۸-۳. طیف FTIR ژل خشک شده  $\text{LaFeO}_3$  در دمای  $100^\circ\text{C}$  ..... ۷۴

- شکل ۳-۱۹. طیف FT-IR پودر کلسینه شده  $\text{LaFeO}_3$  در دمای  $800^\circ\text{C}$  ..... ۷۵
- شکل ۳-۲۰. طیف FT-IR اکسید روی ..... ۷۷
- شکل ۳-۲۱. طیف FT-IR مربوط به  $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  با ۱٪ روی ..... ۷۸
- شکل ۳-۲۲. طیف FT-IR مربوط به  $\text{LaZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  با ۲٪ روی ..... ۷۹
- شکل ۳-۲۳. طیف FT-IR مربوط به  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  با ۲٪ اروپیم ..... ۸۰
- شکل ۳-۲۴. طیف FT-IR مربوط به  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  با ۱۰٪ اروپیم ..... ۸۱
- شکل ۳-۲۵. منحنی TG-DTA مربوط به  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  با ۱۰٪ اروپیم ..... ۸۳
- شکل ۳-۲۶. منحنی TG-DTA مربوط به  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  با ۲٪ روی ..... ۸۴
- شکل ۳-۲۷. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFeO}_3$  با بزرگ نمایی  $\times 500$  ..... ۸۵
- شکل ۳-۲۸. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFeO}_3$  با بزرگ نمایی  $\times 1000$  ..... ۸۵
- شکل ۳-۲۹. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFeO}_3$  با بزرگ نمایی  $\times 3000$  ..... ۸۶
- شکل ۳-۳۰. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFeO}_3$  با بزرگ نمایی  $\times 5000$  ..... ۸۶
- شکل ۳-۳۱. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFeO}_3$  با بزرگ نمایی  $\times 7000$  ..... ۸۷
- شکل ۳-۳۲. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFeO}_3$  با بزرگ نمایی  $\times 10000$  ..... ۸۷
- شکل ۳-۳۳. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  با ۱۰٪ اروپیم با بزرگ نمایی  $\times 500$  ..... ۸۸
- شکل ۳-۳۴. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  با ۱۰٪ اروپیم با بزرگ نمایی  $\times 1000$  ..... ۸۸
- شکل ۳-۳۵. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  با ۱۰٪ اروپیم با بزرگ نمایی  $\times 3000$  ..... ۸۹
- شکل ۳-۳۶. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  با ۱۰٪ اروپیم با بزرگ نمایی  $\times 5000$  ..... ۸۹
- شکل ۳-۳۷. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  با ۱۰٪ اروپیم با بزرگ نمایی  $\times 7000$  ..... ۹۰

- شکل ۳-۳۸. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  با ۱۰٪ اروپیم با بزرگ نمایی  $\times 10000$  ..... ۹۰
- شکل ۳-۳۹. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  با ۲٪ روی با بزرگ نمایی  $\times 500$  ..... ۹۱
- شکل ۳-۴۰. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  با ۲٪ روی با بزرگ نمایی  $\times 1000$  ..... ۹۱
- شکل ۳-۴۱. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  با ۲٪ روی با بزرگ نمایی  $\times 3000$  ..... ۹۲
- شکل ۳-۴۲. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  با ۲٪ روی با بزرگ نمایی  $\times 5000$  ..... ۹۲
- شکل ۳-۴۳. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  با ۲٪ روی با بزرگ نمایی  $\times 7000$  ..... ۹۳
- شکل ۳-۴۴. تصویر SEM مربوط به نمونه  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  با ۲٪ روی با بزرگ نمایی  $\times 10000$  ..... ۹۳

## ۱-۱- مقدمه

واژه سرامیک از کلمه یونانی کراموس<sup>۱</sup> مشتق گردیده که در اصل به معنی ماده پخته شده است. تعریف جدید و علمی که در دنیای صنعتی امروز قابل قبول می باشد تعریفی است که در سال ۱۹۲۰ توسط جامعه سرامیک آمریکا مطرح شده است. سرامیک عبارتست از تمام محصولات غیر فلزی معدنی که برای به عمل آوردن آن به صورت یک محصول قابل استفاده احتیاج به دمایی معمولاً بالا تر از ۶۰۰ درجه سانتیگراد است [۱].

واضح است که اختلاف عمده بین مواد سرامیکی و دیگر مواد در طبیعت، چگونگی پیوند شیمیایی و پایداری آنهاست. از دیدگاه علم مواد، مواد کلاً به سه دسته عمده تقسیم می شوند: فلزات، سرامیک ها و پلیمرها.

با توجه به اینکه مرز مشخصی بین سرامیک ها و مواد فلزی و پلیمری وجود ندارد بنابراین آنها بایستی بر اساس نیازهای کاربردی در طراحی مهندسی مقایسه شوند. روشن است که فلزات معمولاً تراکم و کشش قابل ملاحظه ای دارند در صورتی که سرامیک ها به طور محسوسی به تراکم پذیری مقاومند. بنابراین سرامیک ها قابلیت تغییر شکل پلاستیکی نداشته و هدایت الکتریکی ضعیفی دارند اما مقاومت خوبی در مقابل مواد شیمیایی از خود نشان می دهند و به خاطر داشتن نقاط ذوب بالا در دسته مواد دیر گداز قرار می گیرند. علاوه بر این سفتی، سختی و پایداری سرامیک ها نسبت به پلیمرها چشمگیرتر می باشد.

از بین سرامیک ها، اکسید های مختلط<sup>۱</sup> به لحاظ گستردگی کاربرد و اهمیت بسیار زیادشان در فرایندهای صنعتی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته اند. این دسته از ترکیبات به دلیل پایداری بسیار زیادشان در مقابل عواملی همچون رطوبت، اکسیژن هوا، اسیدها و بازها می توانند کاربردهای وسیعی داشته باشند. این ترکیبات می توانند به عنوان ابررساناها، نیمه رساناها، روکش های لعابی، دی الکتریک ها و فروالکتریک ها مورد استفاده قرار گیرند [۲].

## ۱-۲- پیشینه پژوهش

نانو پروسکیت<sup>۲</sup> اورتو فریت لانتانیم ( $\text{LaFeO}_3$ ) و ترکیبات وابسته به آن با فرمول عمومی  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$  و  $\text{LaB}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$  به علت کاربری در پیل های سوختی، خاصیت کاتالیتیکی و حسگرها توجه قابل ملاحظه ای را به خود جلب کرده اند [۳و۸].

خصوصیات و ساختار این مواد بر حسب روش های سنتز پودرهای پیش ماده آنها تحت تأثیر قرار می گیرد بنابراین روش تهیه این پودرها توجه زیادی از محققین را به خود جلب کرده است. تهیه  $\text{LaFeO}_3$  و ترکیبات بر پایه آن به وسیله روش های متفاوتی نظیر هیدروترمال [۹و۱۰]، روش احتراقی [۱۱]، ته نشینی [۱۲] و سل-ژل [۱۳و۱۴] مورد مطالعه قرار گرفته است.

تا کنون برای تهیه پروسکیت  $\text{LaFeO}_3$  از روش های متفاوتی استفاده شده، که در آنها برای کلسینه کردن دمای نسبتاً بالا و زمان طولانی به کار برده شده است تا کریستال هایی با دانه بندی خوب بوجود آید. در این حالت اندازه دانه ها بزرگتر شده و ذرات با اندازه نانو به سختی بدست می آید [۱۵].

۱- Complex Oxide

۲- Perovskite



## ۱-۲-۱- لانتانیم

C.G. Mosander در سال ۱۸۳۹ لانتانیم را کشف نمود. واژه لانتانیم از کلمه یونانی "Lanthanein" به معنی «پنهان شده» گرفته شده است. لانتانیم نخستین عنصر خاک های کمیاب در سری لانتانیدها می باشد. فلزی به رنگ سفید-نقره ای همراه با بعضی از کانی های خاک های کمیاب و به صورت ترکیب با سریم و عناصر خاک های کمیاب دیگر یافت می شود. این عنصر نرم، چکش خوار و شکل پذیر بوده به همین خاطر ماده مناسبی برای استفاده در آلیاژی با کاربردهای تخصصی در الکترونیک می باشد. این فلز فوق العاده فعال بوده و برای جلوگیری از اکسایش آن باید در زیر آرگون یا گاز نجیب دیگر نگهداری شود. از موارد کاربردی دیگر آن استفاده در آلیاژی است که با ساییدن یا خراشیده شدن (همچون آلیاژهای آتشنه فندک ها) بلافاصله جرقه می زنند یا آتش می گیرند. همچنین وقتی که با شیشه ترکیب می شود ویژگی شکست نور مطلوبی به لنز دوربین ها می بخشد.

وقتی لانتانیم در معرض هوا قرار می گیرد به سرعت اکسیده می شود. در جریان این واکنش ها حالت اکسایش +۳ پیدا می کند و آرایش الکترونی آن از  $[Xe] 4f^0 5d^1 6s^2$  به  $[Xe] 4f^0 (La^{3+})$  تبدیل می شود [۱۶].

## ۱-۲-۲- اروپیم

اروپیم در سال ۱۹۰۱ توسط Eugène Demarcay دانشمند فرانسوی کشف گردید. این عنصر به رنگ سفید-نقره ای بوده و در محدوده دمایی بین ۱۸۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد در هوا آتش می گیرد. اروپیم عنصری در ساختار مکعبی متبلور می شود. در بین لانتانیدها از همه فعال تر بوده و بلافاصله در هوا به  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  اکسید می شود. آرایش الکترونی آن در حالت پایه  $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$  می باشد که در  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  آرایش الکترونی  $[\text{Xe}]4f^6 (\text{Eu}^{3+})$  را پیدا می کند. اروپیم می تواند در بعضی ترکیبات حالت اکسایش +۲ با آرایش الکترونی  $[\text{Xe}] 4f^7 (\text{Eu}^{2+})$  را داشته باشد. اروپیم در آلیاژهای گوناگون در پوشش لامپ تصویر تلویزیون های رنگی کاربرد دارد. ایزوتوپ های آن به عنوان جاذب نوترون در راکتورهای هسته ای به کار می روند [۱۶].

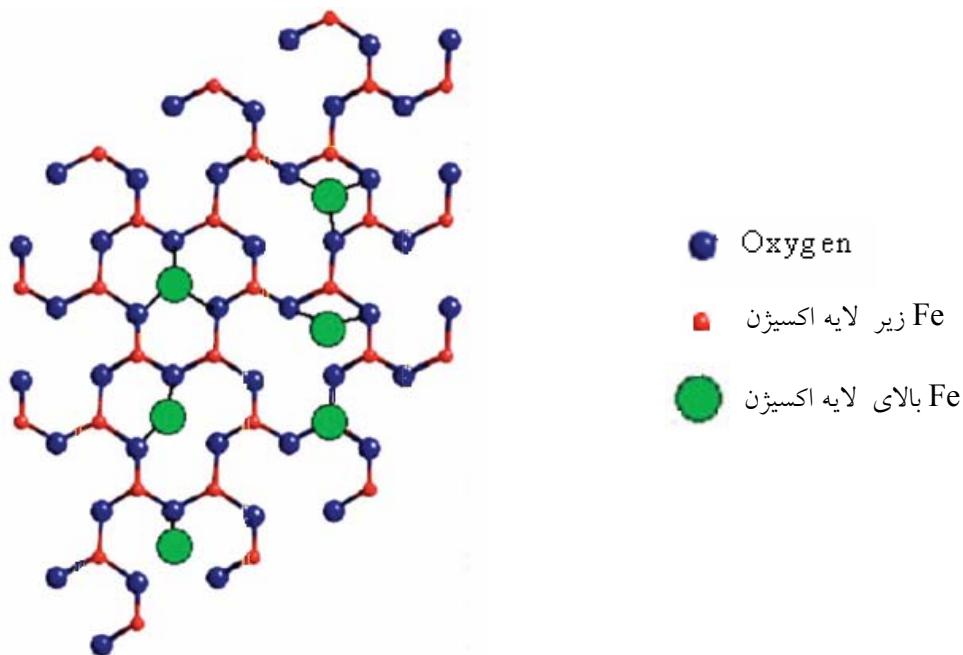
## ۱-۲-۳- آهن

این عنصر از زمان باستان شناخته شده و یکی از دوره های سرنوشت ساز در تاریخ بشر (عصر آهن) را رقم زده است. آهن نسبتاً سخت است اما وقتی که گداخته شود چکش خوار و حالت پذیر می شود به همین خاطر ماده فوق العاده مفیدی در ساختن ابزار آلات، اسلحه و قطعات دستگاه ها می باشد.

آهن بعد از آلومینیم فراوان ترین عنصر فلزی محسوب می شود و به اشکال گوناگونی در طبیعت وجود دارد. کانی های آن هماتیت و مگنتیت می باشند که هر دو اکسید آهن هستند. آهن گاهی به صورت فلز آزاد یافت می شود البته به شرطی که در تماس با آب و اکسیژن نباشد، در غیر این صورت بلافاصله زنگ زده و به اکسید خود تبدیل می شود [۱۶].

۱-۳-۲-۱- هماتیت  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ساختار هماتیت از نوع ساختار کروندوم  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می باشد. ساختارهای کروندوم از نظر ساختار بلوری مشابه ایلیمینیت می باشد و ساختاری غیر لایه ای و مشبک دارد، به همین دلیل این ساختارها بسیار سخت می باشند. در هماتیت آنیون های اکسیژن در سیستم تنگچین شش گوشه ای متبلور می شوند. درون این سیستم حفره های هشت وجهی پدید می آید که دو سوم حفره ها را یون های آهن (III) اشغال می کنند. در هماتیت عدد کئوردیناسیون کاتیون برابر ۶ و عدد کئوردیناسون آنیون برابر ۴ می باشد. سلول واحد هماتیت دارای سیستم بلوری رومبوهدرال<sup>۲</sup> و هر سلول واحد به صورت 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> یعنی شامل چهار یون آهن و شش یون اکسیژن می باشد. شکل ۱-۱ ساختار هماتیت را نشان می دهد [۱۷].



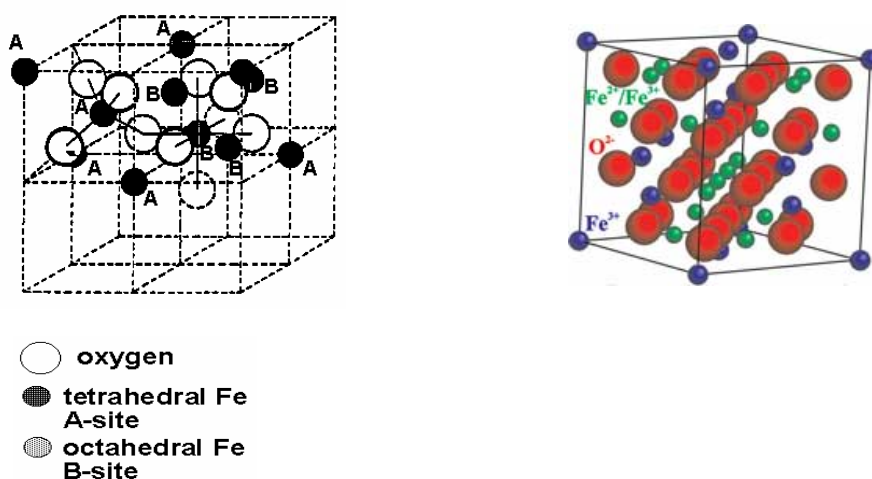
شکل ۱-۱ ساختار هماتیت

۱- Hematite

۲- Rhombohedral

۱-۲-۳-۲- مگنتیت  $Fe_3O_4$ 

ساختار مگنتیت از نوع اسپینل معکوس<sup>۱</sup> می باشد. از نظر ساختار بلوری در اسپینل نرمال آنیون ها با آرایش تنگچین مکعبی در شبکه بلور توزیع می شوند. کاتیونی که بار کمتری دارد در یک هشتم حفره های چهار وجهی درون شبکه توزیع می شوند و کاتیونی که بار بیشتری دارد نصف حفره های هشت وجهی درون شبکه آنیون ها را اشغال می کند. در مگنتیت یون های اکسیژن دارای آرایش تنگچین مکعبی اند اما از آنجا که انرژی پایداری میدان بلور  $Fe(III)$  در میدان هشت وجهی صفر است. یون های  $Fe(II)$  یک چهارم حفره های هشت وجهی را اشغال می کنند و دارای عدد کئوردیناسیون ۶ می باشند و یون های  $Fe(III)$  به طور برابر یک چهارم حفره های هشت وجهی و یک هشتم حفره های چهار وجهی را اشغال می کنند در نتیجه دارای عدد کئوردیناسیون ۴ و ۶ می شوند. نسبت استوکیومتری یون ها در شبکه بلور ساختار مگنتیت به صورت  $2Fe_3O_4$  می باشد و بررسی ها نشان داده است که هر سلول واحد مگنتیت شامل هشت واحد از فرمول استوکیومتری  $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$  می باشد. شکل ۱-۲ ساختار مگنتیت را نشان می دهد [۱۷].



شکل ۱-۲ ساختار مگنتیت

۱- Magnetite

۲- Inverse spinel