



## بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی نانو و میکرو ساختار منگنایت کلسیم برای کاربرد سلولهای سوختی اکسید جامد در دمای بالا

**سِمه کفایش<sup>1</sup>؛ احمد کمپانی<sup>2\*</sup>؛ طاهره قربانی مقدم<sup>3</sup>**

- ۱- آزمایشگاه مواد و الکترو سرامیک، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد
- ۲- آزمایشگاه مواد و الکترو سرامیک، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد
- ۳- آزمایشگاه مواد و الکترو سرامیک، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

در این پژوهش، نمونه منگنایت کلسیم  $\text{CaMnO}_3$  به دو روش سل - ژل و واکنش حالت جامد تهیه و مقایسه ی خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی نمونه ها انجام شد. ساختار و اندازه میانگین پودر های حاصل با استفاده از پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه یابی و اندازه گیری شدند. گاف اپتیکی نمونه ها با استفاده از نمودار طیف جذبی محاسبه شد. بررسی خواص الکتریکی در هر دو نمونه نشان داد که مقاومت ویژه الکتریکی با افزایش دما کاهش می یابد و مقاومت الکتریکی نمونه تهیه شده به روش سل - ژل کمتر از نمونه تهیه شده به روش واکنش حالت جامد می باشد.

**واژه های کلیدی:** واکنش حالت جامد، سل-ژل، منگنایت کلسیم، ساختار پروسکایت

**شاخه تخصصی:** نانوفیزیک

## مقدمه

بیش از ۵۰ سال است که مطالعات بر روی منگنات های ظرفیت مخلوط (به عنوان مثال  $Mn^{+3}, Mn^{+4}$ ) انجام می شود، اما هنوز این دسته از مواد جزء ترکیبات جدیدی به حساب می آیند که به خاطر کاربرد های وسیع شان در حوزه های مختلف فناوری هنوز هم به طور گسترده ای بررسی می شوند. در دهه ۱۹۵۰ جانکر و وان سانتون تهیه نمونه های بسپلور منگنات های ظرفیت مخلوط را گزارش کردند یکی از ویژگی های اصلی این مواد، رابطه نزدیک بین خصوصیات تراپردی الکتریکی و مغناطیسی آنهاست [1]. منگنات کلسیم یکی از انواع اکسید های پروسکایت و ترکیب پایه برای بسیاری از منگنات های چند ظرفیتی است. این ترکیبات، به دلیل دارا بودن رسانندگی الکتریکی بالا، واکنش پذیری الکترو کاتالیستی و پایداری در دمای بالا به عنوان الکتروود در محیط های اکسید کننده و همچنین ساخت سلول های سوختی اکسید جامد (SOFC) به کار می روند [2]. علاوه بر این، به عنوان مواد ترموالکتریک اکسیدی نوع P مورد استفاده در ژنراتور ها، بسیار مورد توجه اند [3]. ساختار بلوری آن ها اورترومبیک می باشد که با انحراف کوچکی از شبکه مکعبی به دست می آید. در این مقاله سنتز و تهیه نانو پودر و میکرو پودر منگنات کلسیم در دمای تفجوشی پایین مورد نظر است. برای منگنات کلسیم مکانیسم رسانندگی گرمایی مربوط به پرش پلارون های کوچک بین یون های  $Mn^{+3}$  و  $Mn^{+4}$  می باشد و با توجه به این که نیم رسانای ضعیف نوع n است مقادیر رسانندگی متفاوتی بین  $(6/3 - 10^{-2} \text{ cm}^{-1})$  در دمای اتاق گزارش شده که به اصل پودر اولیه، روش تفجوشی و اندازه ذرات بستگی دارد [2].

## مواد و روش ها

نانو و میکرو پودر منگنات کلسیم به دو روش سل - ژل و واکنش حالت جامد با استفاده از پیش ماده های اولیه استات کلسیم  $(Ca(CH_3COO)_2 \cdot XH_2O)$  و استات منگنز  $(Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O)$  سنتز شدند. پودر های حاصل از دو روش فوق ، در دماهای متفاوت کلسینه شدند که کمترین دما برای تشکیل ساختار پروسکایت اورترومبیک حدود  $800^\circ C$  به دست آمد. برای بررسی ساختاری پودرها، از طیف سنجی پراش پرتوی X (XRD) و برای تعیین اندازه و شکل آنها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده گردید. از نمونه های حاصل از دو روش سل-ژل و واکنش حالت جامد قرص هایی تهیه و فرآیند تفجوشی آنها در دمای  $900^\circ C$  و به مدت ۲ ساعت انجام شد [4,5]. مشخصه یابی سطحی سرامیک ها با کمک تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و بررسی اپتیکی نمونه ها از طریق طیف سنجی UV و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. همچنین تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی بر حسب دما برای قرص های سرامیکی تهیه شده اندازه گیری شدند. در ادامه، با کمک این نتایج، به مقایسه خواص دو نمونه نانو و میکرو می پردازیم.

## مشخصه یابی و مطالعه ی خواص ساختاری و اپتیکی نانو و میکرو پودر

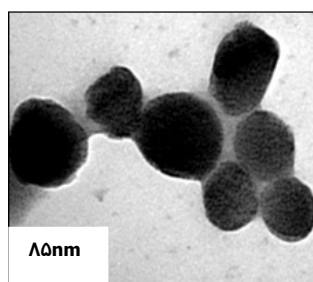
### منگنات کلسیم

با توجه به طرح پراش X پودر های منگنات کلسیم تهیه شده به دو روش سل-ژل و واکنش حالت جامد ، ساختار نمونه های تهیه شده به هر دو روش تک فاز اورترومبیک با گروه فضایی Pnma می باشد. حداقل دمای تشکیل فاز پروسکایت اورترومبیک در هر دو نمونه یکسان و برابر با  $800^\circ C$  است. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتوی ایکس در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول (۱): ثابت های شبکه پودر های  $\text{CaMnO}_3$ .

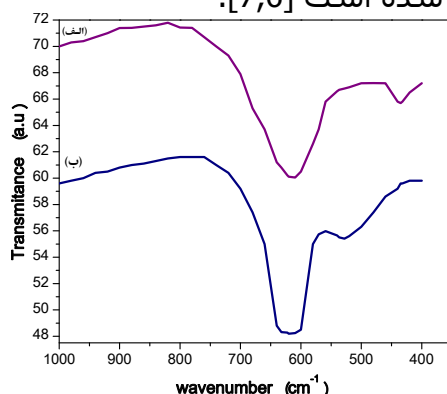
روش	دمای (°C) تکلیس	زاویه $2\theta$ (درجه)	$d_{hkl}$	hkl	فاز	پارامتر شکله (Å)
واکنش حالت جامد	800	۲۲/۰۶۸ ۲۸/۹۲۷ ۶۰/۸۸۸	۲/۶۲ ۱/۸۵ ۱/۵۲	۲۲۰ ۱۰۰ ۱۲۲	اورترومبیک	a = ۵/35 b = ۷/3۲ c = ۵/28
سل-زل	۸۰۰	34/174 48/078 60/99	2/62 1/85 1/51	220 100 122	اورترومبیک	a = ۵/۲۸ b = ۷/۲۵ c = ۵/۲۶

تصویر TEM ذرات  $\text{CaMnO}_3$  کلسینه شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  در شکل ۱ نشان داده شده است. میانگین ذرات حاصل از این تصویر ۸۵ nm می باشد.



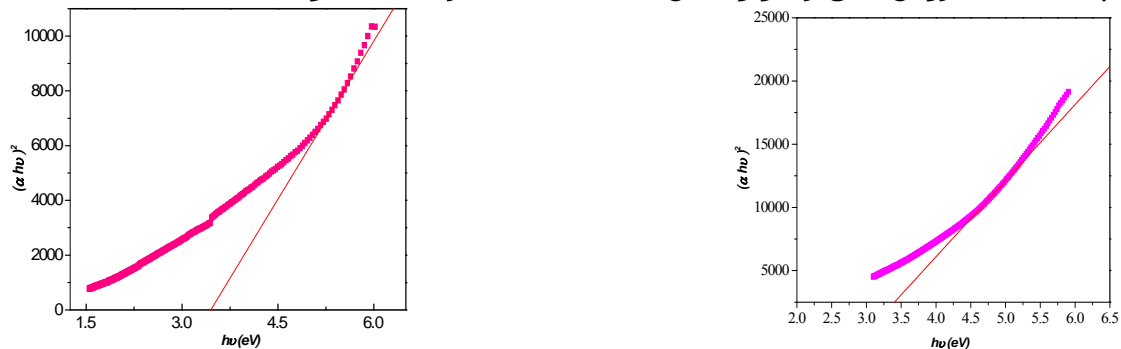
شکل (۱): تصویر TEM نانو پودر منگنایت کلسیم کلسینه شده در دمای  $800^\circ\text{C}$ .

برای تعیین گروه های آلی از طیف سنجی FTIR استفاده می شود. شکل ۲ طیف های FTIR نانو و میکرو پودر منگنایت کلسیم در گستره عدد موجی  $4000-1000\text{ cm}^{-1}$  را نشان می دهد. در طیف مربوط به دو نمونه و در این بازه دو قله جذبی در گستره  $4000-700\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود که می تواند مربوط به نوسانات کششی پیوند های فلز-اکسیژن (M-O) در ساختار پروسکایت باشد که در این جا  $M=\text{Ca, Mn}$  می باشد. به علاوه قله های مشاهده شده در  $1630-3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های O-H و C-H هستند که این قله ها برای نمونه های تهیه شده به روش سل-ژل تیز تر از نمونه های تهیه شده به روش واکنش حالت جامد می باشند. همچنین این گروه ها اثر قابل توجهی بر روی کاهش اکسیژن در نمونه سرامیکی تهیه شده از نانو پودرهای آن دارد. این نتایج کاملاً در توافق با گزارش هایی است که قبلاً منتشر شده است [7,6].



شکل (۲): طیف FTIR منگنایت کلسیم تهیه شده به دو روش (الف) سل-ژل و (ب) واکنش حالت جامد.

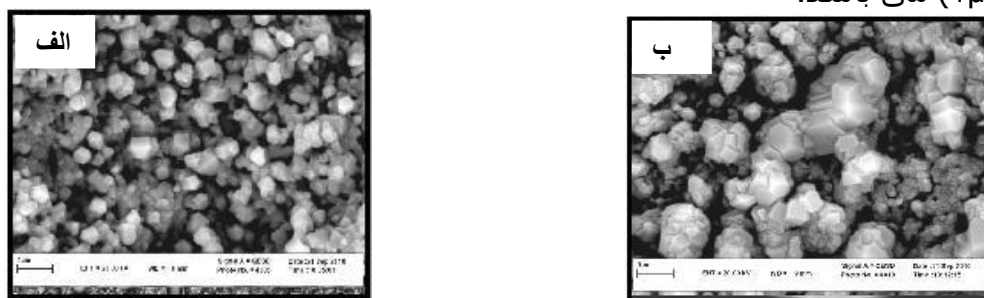
مطالعه طیفسنجی UV برای محاسبه ضریب جذب ( $\alpha$ ) بر حسب انرژی فوتون ورودی ( $h\nu$ ) استفاده گردید. مربع ضریب جذب  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون ورودی در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. مقدار گاف اپتیکی به دست آمده برای نمونه های تهیه شده به روش سل-ژل و واکنش حالت جامد به ترتیب  $3/46$  و  $2/40$  است.



شکل (۳): مربع ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون ورودی برای  $\text{CaMnO}_3$  تهیه شده به روش سل-ژل.  
شکل (۴): مربع ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون ورودی برای  $\text{CaMnO}_3$  تهیه شده به روش واکنش حالت جامد.

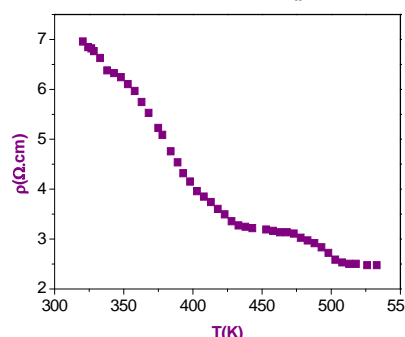
### مشخصه یابی سطحی و مطالعه خواص الکتریکی سرامیک های تهیه شده از پودرها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های تهیه شده با دو روش سل-ژل و واکنش حالت جامد در شکل های (الف) و (ب) نشان می دهد که مورفولوژی آن ها متفاوت و بستگی به روش سنتز دارد. در نمونه ی تهیه شده به روش سل-ژل دانه ها بسیار ریز (کمتر از  $1\mu\text{m}$ ) و همگن تر نسبت به نمونه ی تهیه شده به روش واکنش حالت جامد (در حدود  $1\mu\text{m}$ ) می باشد.

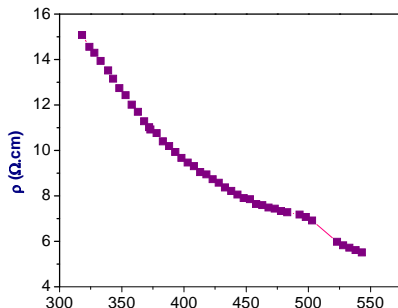


شکل (۵): میکروگراف SEM نمونه های سرامیکی تهیه شده از پودرهای حاصل به دو روش (الف) سل-ژل و (ب) واکنش حالت جامد.

مقدار مقاومت ویژه ( $\rho$ ) با توجه به شکل های ۶ و ۷ در حدود  $7-2/5\ \Omega\text{cm}$  در بازه ی دمایی  $300-550\ \text{K}$  می باشد. چنانکه انتظار می رفت منگنیت کلسیم یک نیم رسانای نوع n است بنابراین در هر دو نمونه مقاومت الکتریکی با افزایش دما کاهش می یابد [8]. همچنین داده ها نشان می دهد که مقاومت الکتریکی نمونه تهیه شده به روش سل-ژل کمتر از نمونه ی تهیه شده به روش واکنش حالت جامد می باشد [9].



شکل (۶): نمودار تغییرات مقاومت ویژه نسبت به دما برای قرص تهیه شده از پودر های سنتز شده به روش سل-ژل.



شکل (۷): نمودار تغییرات مقاومت ویژه نسبت به دما برای قرص تهیه شده از پودر های سنتز شده به روش واکنش حالت جامد.

### نتیجه گیری

در این پروژه پودرهای  $\text{CaMnO}_3$  به دو روش سل-ژل و واکنش حالت جامد در دمای تکلیس  $800^\circ\text{C}$  تهیه شدند. ساختار و اندازه ی متوسط پودرهای حاصل با استفاده از پراش پرتوی X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روبشی (SEM) مشخصه یابی شدند. گاف اپتیکی نمونه ها با استفاده از نمودار طیف جذبی مشخص شده و برای نمونه های تهیه شده به روش سل-ژل  $3/46 \text{ eV}$  و برای روش واکنش حالت جامد مقدار آن  $3/40 \text{ eV}$  بدست آمد. همچنین تشکیل ساختار پروسکایت نمونه ها به روش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفتند. اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی نمونه ها در بازه دمایی  $300\text{-}550\text{K}$  نشان داد که با افزایش دما مقاومت الکتریکی کاهش می یابد.

### مراجع

- [1] E.Dagotto, T.Hotta, A.Moreo, "Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation", *Physics Reports* **344**, (2001), 1-153.
- [2] S. Bošković, J. Dukić, B. Matović, Lj. Živković, M. Vlajić, and V. Krstić, "Nanopowders properties and sintering of  $\text{CaMnO}_3$  solid state reactions," *J. Alloys and Compounds*, (2008)pp. 282–287.
- [3] J. W. Park, D.H. Kwak, S.H. Yoon, and S.C. Choi, "Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted  $\text{CaMnO}_3$  at high temperature," *J. Alloys and Compounds* **487**, (2009)pp. 550–555.
- [4] S. Bošković, J. Dukić, B. Matović, Lj. Živković, M. Vlajić, V. Krstić, "Nanopowders properties and sintering of  $\text{CaMnO}_3$  solid solutions", *Journal of Alloys and Compounds* **463**, (2008) 282–287.
- [5] H. Taguchi, Y. Kuniyoshi and M. Nagao, "Synthesis of  $\text{CaMnO}_3$  and electrical properties under various relative pressures of water vapour", *Journal of Materials Science letters*, Springer Netherlands, (2004) 675-676.
- [6] P. H. Isasi, M.E. Lopes, M.R. Nunes, and M.E Melo Jorge, "Low-temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) powders," *J. Phys and Chem of Solids* **70**, (2009)p.480.
- [7] M. E. Melo Jorge, A. Correia dos Santos, M.R. Nunes, "Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of  $\text{CaMnO}_{3-d}$ ," *J. Solid State Chem.* **178**, (2005)pp.928-936.



- [8] D. Flahaut, T. Mihara and R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta and K. Koumoto, "Thermoelectrical properties of A-site substituted  $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_x\text{MnO}_3$  system", journal of applied physics **100**, (2006) 084911.
- [9] M.E. Melo Jorge, A. Correia dos Santos, M.R. Nunes, "Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ", International Journal of Inorganic Materials, **3**, (2001) 915–921.