

بررسی اثر نوع عامل قلیایی و دمای کلسینه کردن در سنتز شیمیایی نانوذرات پروسکایتی لانتانیوم فریت

سیده بهناز ورندیلی | علیرضا بابائی* | ابوالقاسم عطائی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران

چکیده

گازی و بهبود عملکرد آن‌ها خواهد شد [۳، ۴]. برای افزایش سطح ویژه‌ی ذرات و حصول خواص بهینه، نیاز به ایجاد ذراتی در ابعاد نانومتر است. روش شیمیایی هم رسوبی به دلیل جلوگیری از رشد و مجتمع شدن ذرات نسبت به روش های حالت جامد ارجحیت دارد [۵] و به خاطر استفاده از پیش ماده های نیترا تی، اقتصادی تر از روش سل ژل می باشد [۶]. شایان ذکر است که تنها برخی از روش های مشخصه یابی برای بررسی نانو ساختارها و خصوصیات ناشی از آلیش مناسب هستند. طیف سنجی رامان یکی از ابزارهای قدرتمند برای بررسی تغییرات ساختار اکسیدها در اثر تغییر متغیرهای سنتز و نیز آلیش اتم ها است [۷]. اثر رامان در پروسکایت ها، از ارتعاشات نهاد یونی-کوالانی هشت وجهی MO_6 نشأت می گیرد که به دلیل اندرکنش آن با فوتون های پرتو برخوردی رخ می دهد [۸]. تاکنون تحقیقات بسیار اندکی در مورد طیف رامان لانتانیوم فریت آلییده شده گزارش شده است.

هدف از این پژوهش، سنتز نانو ذرات پروسکایتی $LaFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$ به روش هم رسوبی و بررسی تأثیر متغیرهای سنتز از جمله عامل رسوب دهنده و دمای کلسینه کردن بر روی ترکیب فازی، ابعاد بلورک ها، ریخت شناسی، اندازه ی ذرات و میزان جاهای خالی اکسیژن، با هدف دستیابی به عملکرد بهتر در حسگرهای گازی است.

۲. بخش تجربی

از روش شیمیایی هم رسوبی برای سنتز نانوذرات استفاده گردید. در ابتدا، نمک های $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (مرک، آلمان)، با نسبت استوکیومتری ۱:۰/۶:۰/۴ به ترتیب در ۲۰۰ ml آب دی یونیزه حل شدند. محلول ۱/۱۵ مولار از NH_4OH و $NaOH$ تهیه و طی دو آزمایش جداگانه، با استفاده از بورت در بازه ی زمانی مشخص و دمای اتاق به محلول نیترا ت فلزات اضافه شدند، به گونه ای که pH

پروسکایت $LaFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$ ، یکی از گزینه های مناسب برای استفاده به عنوان حسگر گاز منوکسید کربن است. در این پژوهش، سنتز نانوذرات پروسکایتی لانتانیوم فریت آلیش شده با کبالت به روش هم رسوبی و با استفاده از دو ماده قلیایی مختلف، شامل آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) و سدیم هیدروکسید ($NaOH$) به عنوان عامل رسوب دهنده و دماهای کلسینه کردن مختلف گزارش شده است. حضور ذرات بلوری تک فاز با ساختار اورتورمبیک از طریق آنالیز پراش اشعه ایکس تایید شد. نتایج بررسی میکروسکوپ الکترونی بیانگر این است که پس از کلسینه کردن در $900^\circ C$ ، نمونه ی سنتز شده با NH_4OH در مقایسه با نمونه ی سنتز شده با $NaOH$ دارای ذرات کوچکتری است. همچنین در نمونه های سنتز شده با NH_4OH ، کاهش دمای کلسینه کردن از $900^\circ C$ به $800^\circ C$ ، سبب تغییر قابل توجه شکل و کاهش اندازه ذرات گردید. نتایج طیف سنجی رامان نشان داد که در نمونه ی سنتز شده با $NaOH$ ، نسبت Co^{2+}/Co^{3+} در نتیجه تعداد جاهای خالی اکسیژن بیش تر است.

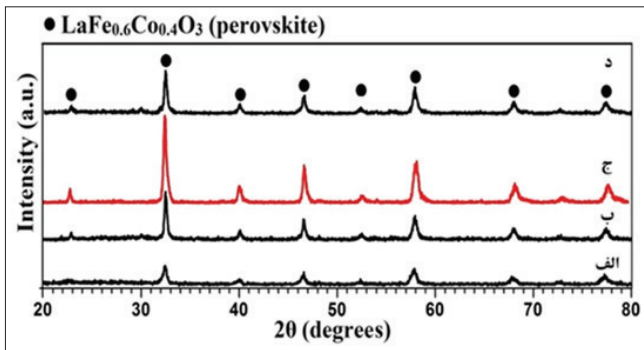
واژگان کلیدی: پروسکایت لانتانیوم فریت، رامان، نانوذرات،

هم رسوبی

۱. مقدمه

حسگرهایی که برپایه ی اکسیدهای پروسکایتی (ABO_3) هستند به دلیل تنوع در انتخاب اتم های مناسب در مکان های A و B و نیز امکان افزودن آلیش گره های شیمیایی، دارای مزایایی همچون پایداری بالا و حساسیت به یک محرک خاص (گزینه پذیر) هستند [۱، ۲]. آلیش Co در ساختار $LaFeO_3$ و نیز افزایش نسبت سطح به حجم ذرات، سبب کاهش مقاومت حسگرهای

منظور افزایش بازده، بایستی تا حد امکان از دمای کلسینه کردن پایین تر بهره برد. برای نیل به این هدف، در نمونه سنتز شده با NH_4OH ، دمای کلسینه کردن از $1000^\circ C$ تا حدی که در ترکیب ناخالصی ایجاد نشود، یعنی دمای $800^\circ C$ ، کاهش داده شد. محاسبات انجام گرفته با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل ۱ نشان داد که با کم کردن دما از $1000^\circ C$ تا $800^\circ C$ ، ابعاد بلورک ها از 34 به 28 nm کاهش یافته است.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های $LaFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ سنتز شده توسط NH_4OH (الف، ب، و د) و $NaOH$ (ج) و کلسینه شده در دماهای (الف) $800^\circ C$ ، (ب و ج) $900^\circ C$ ، (د) $1000^\circ C$ ، (LFC-۳) $1100^\circ C$.

۲.۳. بررسی میکروسکوپی

شکل ۲ (الف و ب)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو ذرات $LaFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ را نمایش می دهد که توسط عامل قلیایی NH_4OH سنتز و در دماهای $800^\circ C$ و $900^\circ C$ کلسینه شده اند و شکل ۳ نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات $LaFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ است که با استفاده از عامل قلیایی $NaOH$ سنتز و در دمای $900^\circ C$ کلسینه شده است. ساختار فوم مانند در شکل ۲ (الف) نمایانگر ذرات متخلخلی است که از دانه های بسیار ریز و به هم پیوسته با متوسط ابعاد 80 nm تشکیل شده اند. با افزایش دمای کلسینه کردن به $900^\circ C$ و سرعت یافتن فرایندهای نفوذی، دانه های کوچکتر به هم می پیوندند و تشکیل ذرات بزرگتری را می دهند [۱۱]. انحنای قابل مشاهده در سطح ذرات در دمای $800^\circ C$ (شکل ۲ (الف))، با افزایش دما به $900^\circ C$ (شکل ۲ (ب))، از بین رفته و تبدیل به سطوح صاف شده اند و ذرات شکل مکعب مستطیل (بلور اورتورمبیک) را به خود گرفته اند. مقایسه ی تصاویر ۲ (ب) و ۳ نشان می دهد که ذرات سنتز شده با NH_4OH دارای توزیع ابعادی یکنواخت تر و اندازه ی کوچکتری نسبت به ذرات حاصل از سنتز با $NaOH$ هستند. علت این پدیده را می توان با این استدلال تشریح نمود که آمونیاک ترکیبی فرار با فشار بخار

محلول ها در مقدار 10 تنظیم گردد. رسوب حاصل فیلتر و شستشو شد و به مدت 12 ساعت در دمای $90^\circ C$ خشک گردید. سپس پودرهای به دست آمده، به مدت یک ساعت در سه دمای $800^\circ C$ ، $900^\circ C$ و $1000^\circ C$ تحت عملیات کلسینه کردن قرار گرفتند. در جدول ۱، کد نمونه های مختلف به همراه شرایط سنتز آورده شده است.

جدول ۱ کد و دسته بندی نمونه ها بر اساس شرایط سنتز

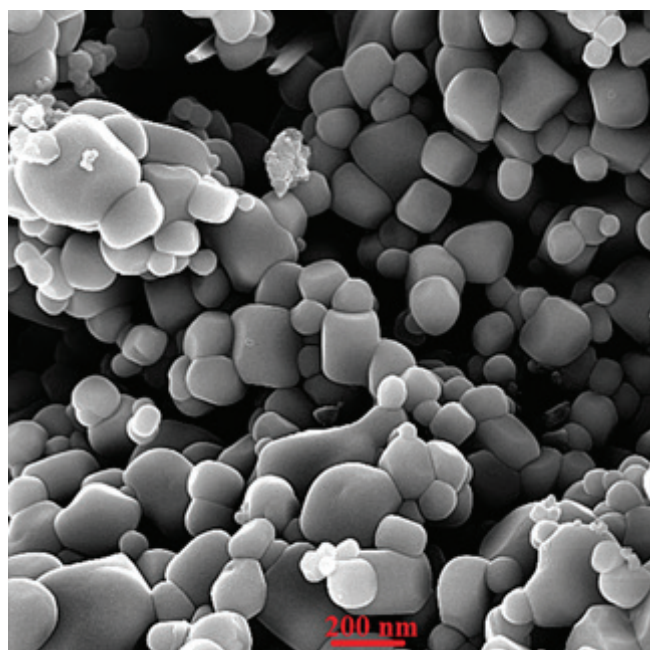
کد نمونه	ترکیب فاز مورد نظر	عامل رسوب دهنده	دمای کلسینه کردن ($^\circ C$)
LFC-۱	$LaFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$	NH_4OH	۸۰۰
LFC-۲			۹۰۰
LFC-۳			۱۰۰۰
LFC-۴		$NaOH$	۹۰۰

به منظور بررسی فازهای حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس از پراش سنج Philips PW-1730 با تابش $Cu-K\alpha$ استفاده گردید و اندازه ی بلورک ها با استفاده از رابطه شرر [۹] تخمین زده شد. برای مطالعه ی اندازه ی ذرات و آنالیز عنصری از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ۳ TESCAN-MIRA بهره گرفته شد. به منظور بررسی اثر نوع عامل رسوب دهنده بر ساختار پروسکایت های آلاییده، طیف سنجی رامان با استفاده از طیف سنج Bruker Senterra با طول موج لیزر 785 nm و توان تهییج 10 mW برای نمونه های کلسینه شده در دمای $900^\circ C$ انجام گرفت.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. آنالیز فازی

شکل ۱ (الف، ب و د) الگوهای پراش پرتوی ایکس پروسکایت $LaFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ را نمایش می دهد که با استفاده از عامل رسوب دهنده NH_4OH سنتز شده و در سه دمای $800^\circ C$ ، $900^\circ C$ و $1000^\circ C$ کلسینه شده اند. الگوی شکل ۱ (ج) مربوط به سنتز $LaFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ توسط $NaOH$ و دمای کلسینه کردن $900^\circ C$ است؛ که در مقایسه ی آن با الگوی ۱ (ب) مشاهده می شود که ارتفاع قله ها افزایش یافته است. با استفاده از نرم افزار X'pert high score plus نشان می دهد که در هر چهار الگو ساختار تک فاز پروسکایت با شبکه ی اورتورمبیک^۲ حاصل شده است. یکی از پارامترهای مؤثر بر میزان حساسیت حسگرها، سطح ویژه ی ذرات است [۱۰]؛ که این ویژگی با اندازه ی ذرات پودر رابطه ی معکوس دارد. از آنجا که افزایش دما سبب رشد ذرات می گردد، به



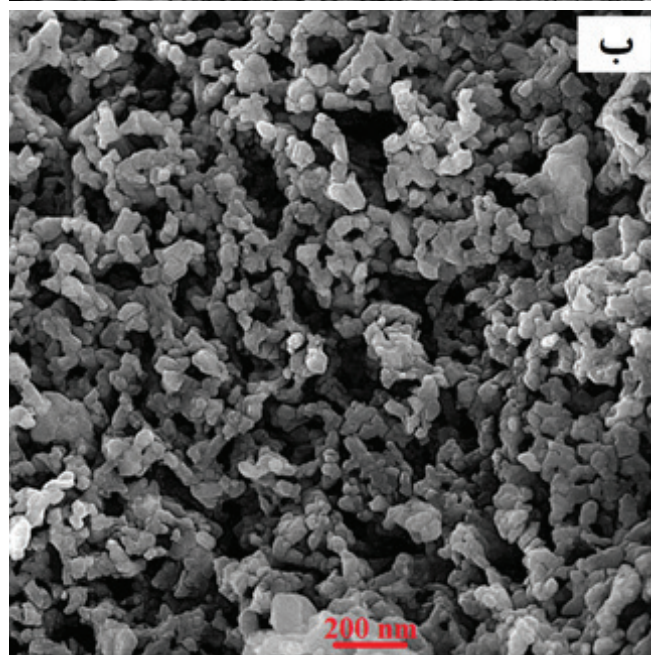
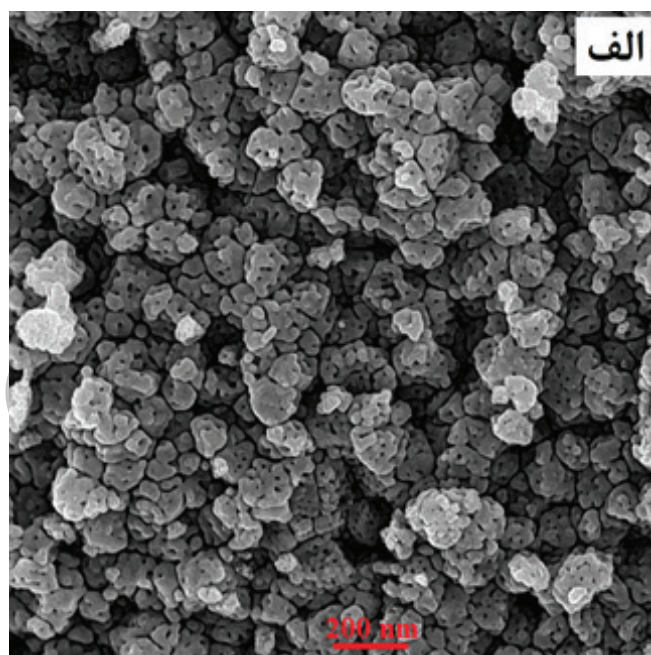
شکل ۳ | تصویر FE-SEM ذرات پروسکایت $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ سنتز شده توسط NaOH و کلسینه شده در دمای 900°C (LFC-۴).

صورت کافی بودن مدت زمان حرارت دهی، سطوح صافی بر روی ذرات پدیدار می‌گردد [۱۳].

۳.۳. آنالیز عنصری

شکل ۴ نتایج آنالیز EDS برای نمونه های سنتز شده با عوامل قلیایی NaOH و NH_4OH و کلسینه شده در دمای 900°C (LFC-۲ و LFC-۴) را نشان می‌دهد. الگوهای EDS، اختلاط همگن اتم‌ها را در هر دو نمونه ی LFC-۲ و LFC-۴ تأیید می‌نماید. مشاهده می‌شود که در صورت موازنه شدن میزان اکسیژن، نسبت های اتمی با نسبت استوکیومتری ترکیب $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ، به طور تقریبی منطبق است. از آنجایی که شستشوی رسوب اولیه به خوبی صورت گرفت، هیچ اثری از حضور احتمالی عنصر Na (ناشی از افزودن NaOH) در نمونه ی LFC-۴ مشاهده نشد. اما مقادیر نسبتاً بالایی از عنصر Au در هر دو نمونه وجود دارد که به دلیل پوشش طلا بر روی سطح نمونه هاست. درصد اتمی Co در هر دو نمونه نمایانگر این است که کبالت با موفقیت به درون ساختار پروسکایت آلابیده شده است.

زیاد است که باید در مراحل میانی سنتز، از ساختار پیش ماده سنتز شده خارج گردد. گزارش شده که هنگام استفاده از این ماده در سنتز نانوذرات پروسکایتی، به دلیل افزایش نرخ خروج گازها و همچنین به واسطه ی ایجاد چگالی بالای سطوح آزاد، قفل شدن و عدم حرکت مرزهای دانه، از رشد ذرات جلوگیری شده و باعث ایجاد ذرات ریزتر می‌گردد [۱۲]. در شکل ۲ (ب)، با وجود عدم رشد محسوس ذرات، می‌توان تبدیل انحنایها به سطوح صاف را مشاهده کرد. بلورها در اثر کلسینه کردن در دماهای بالا تمایل به رشد در جهت صفحات فشرده ی بلورشناسی خود را دارند. لذا در

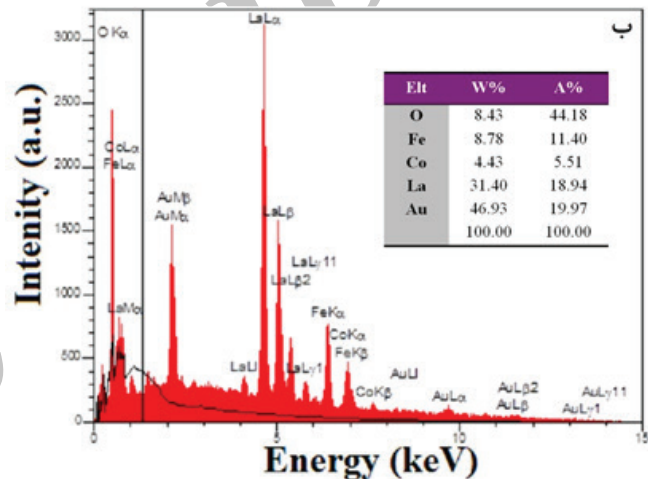
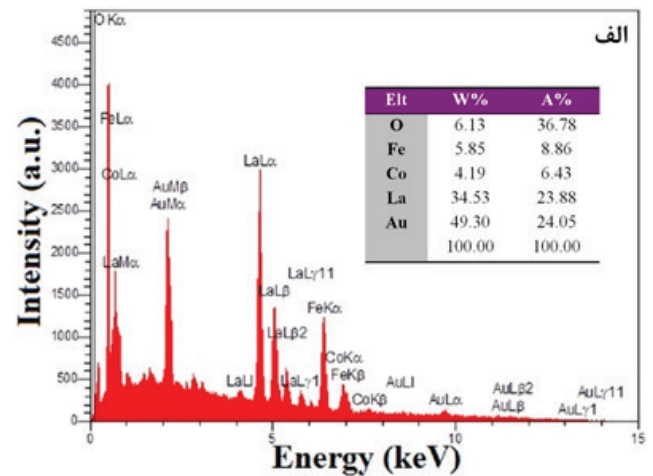


شکل ۲ | تصاویر FE-SEM ذرات پروسکایت $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ سنتز شده توسط NH_4OH و کلسینه شده در دماهای: الف) 800°C (LFC-۱) و ب) 900°C (LFC-۲).

جدول ۲ | مُدهای تقارنی برای قله‌های مشاهده شده در طیف رامان نمونه‌های LFC-۲ و LFC-۴.

Assignment	Raman shift (cm ⁻¹)			
	LaFeO _۳ [۱۶]	LaFeO _۳ [۱۵]	LFC-۲	LFC-۴
A _g (۲)	۱۰۱	۱۰۰	۱۰۲/۷۴	۱۰۱/۶۴
B _{۲g} (۵)	۱۵۱	۱۴۵	۱۴۷/۸۶	۱۵۲/۳۷
A _g (۵)	۱۷۳	۱۷۲	۱۷۲/۳۲	۱۸۰/۲۱
A _g (۶)	۲۶۴	۲۶۱		
A _g (۴)	۲۸۸	۲۹۲	۳۰۰/۲۲	۳۱۳/۰۷
B _{۲g} (۳)	۴۱۱	۴۰۵	۴۰۵/۳۳	۴۰۸/۱۷
B _{۲g} (۳)	۴۳۱	۴۳۰		
A _g , B _{۲g}	۴۸۶	۴۶۰ ۵۳۰	۵۳۴/۰۹	۵۴۶/۷۹
-		۶۲۵	۶۲۹/۷۱	۶۳۴/۹۷
تفرق از فونون‌های دوگانه یا ناخالصی		۱۱۲۶	۱۲۳۱	۱۲۳۷/۲۷
		۱۲۹۰	۱۲۶۵/۲	۱۲۹۰/۰۶

قله‌های دارای فرکانس کم‌تر از ۲۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات La هستند [۱۶]. مُد A_g(۴)، مرتبط با زاویه دار شدن هشت وجهی MO_۶ است [۱۷] و مُد B_{۲g}(۳) به خمش هشت وجهی نسبت داده می‌شود [۱۶]. Mart'ın-Carr'on و همکارانش [۱۸]، مُد کششی نامتقارن اطراف ۴۸۰ cm⁻¹ در RMnO_۳ را با اعوجاج جان-تِلر^۳ مرتبط دانستند. احتمال می‌رود که قله‌ی قابل مشاهده در حوالی ۵۴۰ cm⁻¹ در نمونه‌های LFC-۲ و LFC-۴ نیز مرتبط با اعوجاج جان-تِلر باشد. همان‌گونه که از جدول ۲ مشخص است، مُد A_g-B_{۲g} در نمونه‌های LFC-۲ و LFC-۴، در مقایسه با نتایج سایر محققان به سمت فرکانس‌های بیش‌تر جابه‌جا شده است. علت این جابجایی، آلاینش کبالت در ساختار لانتانیم فریت است. مطابق با گزارش Shannon و همکارانش [۱۹]، شعاع یون Co^{۳+} (۰/۶۱ Å) اندکی کوچک‌تر از یون Fe^{۳+} (۰/۶۴ Å) است. بنابراین بلور در اثر جایگزینی جزئی مکان B پروسکایت با Co^{۳+} دچار انقباض می‌شود. در نتیجه فاصله‌ی پیوندها کم و قدرت آن‌ها افزون می‌گردد. بنابراین فرکانس ارتعاشی پیوندها افزایش می‌یابد. دلیل دیگر برای این جابجایی اندرکنش فضای الکترونی Fe^{۳+}-Co^{۳+} است. Andreasson و همکارانش [۲۰] گزارش کردند که اوربیتون‌های



شکل ۴ | طیف EDS نمونه‌های الف (LFC-۲) و ب (LFC-۴)

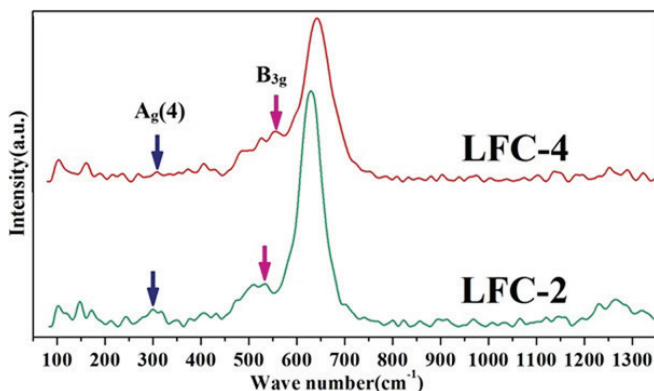
۳. ۴. طیف سنجی میکرو رامان

شکل ۵ طیف رامان نمونه‌های سنتز شده با عوامل قلیایی NaOH و NH_۴OH و کلسینه شده در دمای ۹۰۰°C (LFC-۲ و LFC-۴) را نشان می‌دهد. ساختار اورتورمبیک با گروه فضایی Pnma، دارای ۲۴ مُد فعال رامان به شرح زیر است [۱۴]:



در جدول ۲، مکان قله‌های رامان برای پودرهای LFC-۲ و LFC-۴، به همراه مُد تقارنی مرتبط با آن‌ها آورده شده است. مُدهای ذکر شده در جدول، بر اساس نتایج گزارش سایر محققین برای پروسکایت لانتانیم فریت است.

ترتیب برابر ۹۰ و ۴۵۰ nm است. طبق گزارش Arora و همکارانش [۲۴]، هنگامی که اندازه ی ذرات کمتر از ۱۰۰ nm می‌گردد، تابع موج فونون های نوری دیگر به صورت موجی-صفحه ای نیست. به همین دلیل همه ی فونون هایی که دارای مقادیر q (متغیر عدم تقارن) متناهی هستند، می‌توانند در پراکندگی رامان شرکت نمایند. این موضوع سبب کاهش فرکانس ارتعاشی فونون ها می‌گردد. به همین دلیل عدد موج قله های رامان در نمونه ی LFC-۲ کم‌تر از نمونه ی LFC-۴ است.



شکل ۵ | طیف رامان نمونه های LFC-۲ و LFC-۴

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات پروسکایتی لانتانوم فریت آلاییده شده با کبالت به روش هم‌رسوبی سنتز گردید و اثر شرایط سنتز، بر روی فاز حاصل، ریخت شناسی، ساختار و ابعاد ذرات بررسی شد. نتایج پراش پرتوی ایکس نشان داد که ماده‌ی پروسکایتی $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ به صورت تک‌فاز و عاری از ناخالصی، با به کارگیری روش هم‌رسوبی و استفاده از عوامل قلیایی NH_4OH و NaOH ، pH برابر ۱۰ و دمای کلسینه کردن بیش از 800°C قابل دستیابی است. آنالیز نرم افزاری بر روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که نمونه‌ی سنتز شده با NH_4OH ، توزیع اندازه‌ی ذرات یکنواخت تر و ابعاد کوچکتری نسبت به نمونه‌ی حاصل از سنتز با NaOH دارد و مطابق طیف رامان، دارای نسبت $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ و نیز جاهای خالی اکسیژن کم‌تری است.

سپاسگزاری

از حمایت مالی دانشگاه تهران از این تحقیق در قالب طرح پژوهشی شماره ۲۹۹۲۰/۱/۰۱ قدردانی می‌گردد. همچنین از ستاد ویژه توسعه‌ی فناوری نانو به خاطر حمایت‌های مالی سپاسگزاری می‌شود.

ترکیب $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ، که در آن یون های Fe دارای موقعیت الکترونی d^4 جان-تله هستند، می‌توانند تهییج گردند. اندرکنش فضای الکترونی $\text{Fe}^{4+}-\text{Co}^{2+}$ سبب انقباض هشت وجهی اکسیژنی حول یون های Fe^{4+} و انبساط هشت وجهی های حول یون های Cr^{2+} می‌گردد. این پدیده منجر به ایجاد یک مُد A_g می‌شود. ما حدس می‌زنیم که در ترکیب $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ نیز احتمال بروز این پدیده وجود دارد. چرا که برخی از یون های Co^{2+} می‌توانند به Co^{3+} کاهیده شوند [۲۱]. در نتیجه تعدادی از یون های آهن به ظرفیت $+4$ می‌روند تا شبکه به لحاظ الکتریکی خنثی باقی بماند. این تغییر ظرفیت می‌تواند سبب ایجاد اعوجاج جان-تله و جابجایی قله های رامان $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ به سمت فرکانس های بیش‌تر، نسبت به نمونه های LaFeO_3 گردد.

محققان راجع به قله ی مشهود در فرکانس حوالی 630 cm^{-1} نظرات گوناگونی دارند. Venugopalan و همکارانش [۲۲]، مُد مربوط به 654 cm^{-1} در ترکیب LuFeO_3 را ناشی از تفرق فونون های دوگانه می‌دانند. Koshizuka و همکارانش [۲۳]، قله ی موجود در 654 cm^{-1} برای ErFeO_3 را به تفرق از ناخالصی نسبت می‌دهند و Mart'ın-Carr'on و همکارانش [۱۸]، قله ی اطراف 645 cm^{-1} در LaMnO_3 را به دلیل کشش نامتقارن یون های اکسیژن هشت وجهی (B_{1g}) می‌دانند. با این وجود، تخصیص قله های مشاهده شده به یک مُد معین، کاملاً قطعی نیست، چرا که به علت عدم امکان استفاده از موقعیت های تفرقی گوناگون، تمایز این مُدها از یکدیگر دشوار است. در شکل ۵ مشاهده می‌شود که شدت قله ها در نمونه ی LFC-۴ کم‌تر از LFC-۲ است. منشأ ایجاد مُدهای نشان داده شده در شکل ۵، حرکات یون های اکسیژن است [۱۷]. مطابق گزارش Giang و همکارانش [۲۱]، برخی از یون های Co^{3+} می‌توانند به Co^{2+} تغییر ظرفیت داده و جاهای خالی اکسیژنی ایجاد نمایند. در نتیجه به دلیل کم شدن تعداد یون های اکسیژن، شدت قله های رامان کاهش می‌یابد. با توجه به شدت کم‌تر قله های رامان مربوط به نمونه ی LFC-۴ می‌توان گفت که در نمونه ی حاصل از سنتز با NaOH ، نسبت $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ و در نتیجه جاهای خالی اکسیژن بیش‌تر است. از طرفی از شکل ۵ مشهود است که علی‌رغم یکسان بودن ترکیب دو نمونه ی LFC-۲ و LFC-۴، مُدهای B_{3g} و $A_g(4)$ در نمونه ی LFC-۲ دارای فرکانس کم‌تری نسبت به نمونه ی LFC-۴ هستند. زیرا یکی از علل جابجایی قله ها اندازه ی ذرات است. مطابق با بررسی های میکروسکوپی، اندازه ی ذرات نمونه های LFC-۲ و LFC-۴ به

مراجع

- [1] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, and E. N. Naumovich, "Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 3, no. 6, pp. 303–326, 1999.
- [2] L. Kong and Y. Shen, "Gas-sensing property and mechanism of $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ ceramics," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 30, no. 3, pp. 217–221, 1996.
- [3] C. Feng, S. Ruan, J. Li, B. Zou, J. Luo, W. Chen, W. Dong, and F. Wu, "Ethanol sensing properties of $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ nanoparticles: Effects of calcination temperature, Co-doping, and carbon nanotube-treatment," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 155, no. 1, pp. 232–238, 2011.
- [4] Z. Wang, C. Chen, C. Feng, J. Wang, B. Zou, M. Zhao, and F. Wu, "Synthesis, Characterization and Humidity Sensitive Properties of Nanocrystalline $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$," *Acta Physico-Chimica Sin.*, vol. 24, no. 3, pp. 375–378, 2008.
- [5] G. Biasotto, A. Z. Simões, C. R. Foschini, S. G. Antônio, M. A. Zaghete, and J. A. Varela, "A novel synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 5, no. 3, pp. 171–179, 2011.
- [6] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 3893–3946, 2004.
- [7] M. Popa, J. Frantti, and M. Kakihana, "Characterization of LaMeO_3 (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method," *Solid State Ionics*, vol. 154, pp. 135–141, 2002.
- [8] G. Gouadec and P. Colomban, "Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 1, pp. 1–56, 2007.
- [9] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, vol. 3. Prentice hall Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [10] S. C. DeCaluwe, H. Zhu, R. J. Kee, and G. S. Jackson, "Importance of anode microstructure in modeling solid oxide fuel cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 6, pp. B538–B546, 2008.
- [11] J. Tang, M. Zhu, T. Zhong, Y. Hou, H. Wang, and H. Yan, "Synthesis of fine $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ perovskite powders by coprecipitation method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 2, pp. 475–479, 2007.
- [12] R. S. Guo, Q. T. Wei, H. L. Li, and F. H. Wang, "Synthesis and properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ cathode by gel combustion," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 2, pp. 261–265, 2006.
- [13] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, CRC press, 2009.
- [14] V. P. Gnezdilov, Y. G. Pashkevich, A. V. Yremenko, P. Lemmens, G. Güntherodt, S. V. Shiryaev, G. L. Bychkov, and S. N. Barilo, "Phonon Raman scattering in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, \text{ and } 1.0$)," *arXiv Prepr. cond-mat/0401432*, 2004.
- [15] M. Popa, J. Frantti, and M. Kakihana, "Lanthanum ferrite LaFeO_3 d nanopowders obtained by the polymerizable complex method," *Solid State Ionics*, vol. 154, pp. 437–445, 2002.
- [16] M. Romero, R. W. Gómez, V. Marquina, J. L. Pérez-Mazariego, and R. Escamilla, "Synthesis by molten salt method of the AFeO_3 system (A= La, Gd) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 443, pp. 90–94, 2014.
- [17] M. N. Iliev and M. V. Abrashev, "Raman phonons and Raman Jahn–Teller bands in perovskite-like manganites," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, no. 10, pp. 805–811, 2001.
- [18] L. Martín-Carrón, A. De Andres, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and J. A. Alonso, "Raman phonons as a probe of disorder, fluctuations, and local structure in doped and undoped orthorhombic and rhombohedral manganites," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 17, p. 174303, 2002.
- [19] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [20] J. Andreasson, J. Holmlund, C. S. Knee, M. Käll, L. Börjesson, S. Naler, J. Bäckström, M. Rübhausen, A. K. Azad, and S.-G. Eriksson, "Franck-Condon higher order lattice excitations in the $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.5, 0.9, 1.0$) perovskites due to Fe-Cr charge transfer effects," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 10, p. 104302, 2007.
- [21] H. T. Giang, H. T. Duy, P. Q. Ngan, G. H. Thai, and N. N. Toan, "Effect of 3d transition metals on gas sensing characteristics of perovskite oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$," *Anal. Methods*, vol. 5, no. 16, pp. 4252–4257, 2013.
- [22] S. Venugopalan, M. Dutta, A. K. Ramdas, and J. P. Remeika, "Magnetic and vibrational excitations in rare-earth orthoferrites: A Raman scattering study," *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 3, p. 1490, 1985.
- [23] N. Koshizuka and S. Ushioda, "Inelastic-light-scattering study of magnon softening in ErFeO_3 ," *Phys. Rev. B*, vol. 22, no. 11, p. 5394, 1980.
- [24] A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, and V. Sivasubramanian, "Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, pp. 604–617, 2007.

Effects of Precipitant Type and Calcination Temperature in Chemical Synthesis of Co Doped Lanthanum Ferrite Perovskite Nanoparticles

S.B. Varandili | A. Babaei* | F. Ataie

School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract

LaFe_{0.6}Co_{0.4}O₃ perovskite is a candidate material for a carbon monoxide gas sensor. The synthesis of cobalt doped lanthanum ferrite perovskite nanoparticles via chemical route using ammonium hydroxide (NH₄OH) and sodium hydroxide (NaOH) as the precipitation agent and calcination at different temperatures is reported. Presence of crystallized particles in orthorhombic lattice was confirmed with phase analysis using X-ray diffraction (XRD). Field emission scanning electron microscopy (FESEM) observations revealed that smaller mean particle size obtained by using NH₄OH precipitant. Lowering the calcination temperature, from 900 to 800°C, leads to a significant morphological change of nanoparticles and decrement in mean particle size. Raman analysis revealed that the sample synthesized by NaOH has a larger ratio of Co²⁺/Co³⁺ and thus more oxygen vacancies.

Keywords

Lanthanum ferrite perovskite, Raman, Nanoparticles, Co-precipitation.