

ساخت نانوساختارهای سکه مانند اورانیا در محیط آبی با روش الکتروشیمیایی

طاهر یوسفی*^۱، رامین یآوری^۱، محمد قنادی مراغه^۱، سیدجواد احمدی^۱، هادی ملک محمد^۲، احمد قریب گرکانی^۲، حسین قاسمی مبتکر^۱
 ۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران
 ۲. گروه فیزیک و مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۴۳۱۱، تهران - ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۷/۱۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۳/۲۳

چکیده: نانوساختارهای اورانیا با استفاده از یک روش نهشت ساده، تمیز و قابل اجرا در دو زمان نهشت متفاوت تهیه شد. ساختارها و ریخت‌شناسی محصول‌ها با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) مشخصه‌یابی شدند. ریزنگارهای میکروسکوپی الکترون پویشی نشان دادند که ریخت‌شناسی نمونه‌ی تهیه شده در مدت زمان نهشت ۱۰ دقیقه دارای ساختار یکنواخت سکه مانند با ابعاد نانومتر (قطر صفحه‌ها حدود ۴۰۰ - ۶۰۰ nm، متوسط ضخامت صفحه‌ها حدود ۸۰ nm) است. هم‌چنین نتیجه‌ها نشان دادند که زمان نهشت بر ریخت‌شناسی محصول‌ها تأثیرگذار و بر ساختار بلوری آن‌ها بی‌تأثیر است. الگوی پراش پرتو ایکس، ساختار نمونه‌ها را به صورت بلور UO_2 تعیین کرد. ترکیب شیمیایی نقاط مختلف سطح نمونه با تکنیک طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) تعیین شد و یافته‌ها وجود ترکیب اورانیم اکسید را تأیید نمود. خاصیت‌های هم‌افزایی سطح الکتروود و یون‌های اورانیم مسوول شکل‌گیری ساختار منحصربه‌فرد و جدید نمونه هستند.

کلیدواژه‌ها: نانوساختار سکه مانند، اورانیا، نهشت

Electrochemical synthesis of urania coin-like nanoparticles in aqueous media

T. Yousefi*¹, R. Yavari¹, M. Ghannadi Maragheh¹, S.J. Ahmadi¹, H. Malek Mohammad², A. Gharib², H. Ghasemi Mobtaker¹

1. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

2. Department of Energy Engineering and Physics, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 1591634311, Tehran - Iran

Abstract: Urania nanostructures were synthesized by a facile, which is a simple and clean and straightforward deposition method, for two different deposition time durations. The morphology and structures of the products were characterized by the X-ray diffraction analysis (XRD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The SEM images indicated that the morphology of the synthesized samples for 10 minutes was composed of a coin-like structure with a nano-scale dimension in a narrow-size distribution. The results indicated that the deposition time affects the morphology while it does not affect the structure. The XRD results identified the sample structures as UO_2 crystal. The chemical composition of different points of the sample surface was determined by the energy dispersive spectroscopy (EDS) technique and the results clarified that the samples have a homogeneous composition of uranium oxide. The synergistic properties of the substrate surface, and uranium ions are responsible for the formation of an outstanding and a novel structure.

Keywords: Coin- like nanostructure, Urania, Deposition

*Email: tyousefi@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

حرارت و حلال‌ها، روش الکتروشیمیایی یک روش قدرتمند برای ساخت نانوذره‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها است [۱۷-۲۱]. نانوساختارهای مختلفی هم‌چون میله‌ای، سیمی، لوله‌ای، کروی، ورقه‌ای و غیره می‌تواند از طریق روش‌های بدون قالب و با قالب‌های سخت و نرم نظیر استوالد رایپنینگ، آرایه‌های گالوانیکی و حباب‌گازی تهیه شوند. روش‌های بر پایه‌ی قالب عمدتاً پیچیده، زمان‌بر و هزینه‌بر هستند در حالی‌که روش‌های بدون استفاده از قالب، به دلیل سادگی‌شان بسیار مورد توجه‌اند. براساس اطلاعات جمع‌آوری شده‌ی ما، تشکیل نانوساختار اورانیم دی‌اکسید با استفاده از نهشت کاتدی تاکنون گزارش نشده است. بنابراین در کار پژوهشی حاضر، نانوساختار سکه مانند و منحصر به فرد اورانیم دی‌اکسید از طریق کاهش حلالی بدون استفاده از قالب در سطح الکتروکاتدی استیل تهیه شد. به منظور پیش‌بینی سازوکار شکل‌گیری نانوساختار، نهشت در دو زمان متفاوت به انجام رسید.

۲. مواد و روش‌ها

۱۰۲ مواد

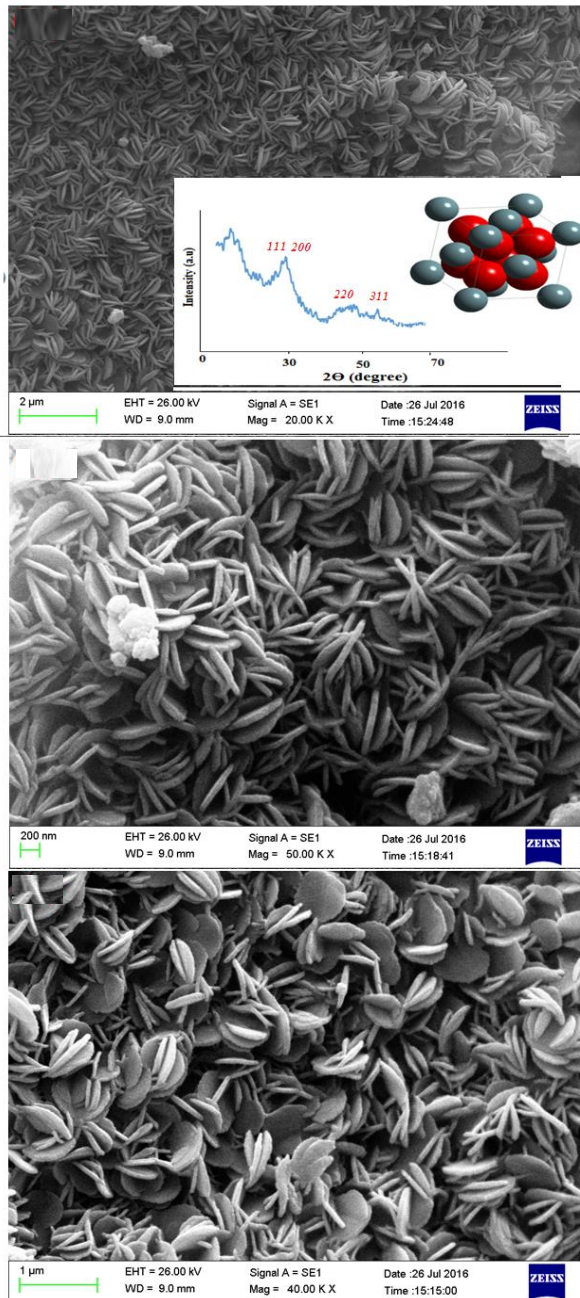
همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص تجزیه‌ای و آب مورد استفاده آب دوبار تقطیر شده بود. اورانیل نیترات خریداری شده از شرکت مرک در آب مقطر حل شد (غلظت 0.01 mol L^{-1}). الکتروکاتدی زنگ‌زن $316L$ با ابعاد $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ به عنوان کاتد به کار برده شد. این الکتروکاتدی (کاتد) ما بین دو الکتروکاتدی میله‌ای و موازی که به عنوان آن‌د استفاده شد قرار می‌گرفت. جریان ثابت (10 mA cm^{-2}) به مدت ۱۰ و ۲٫۵ دقیقه برای نهشت الکتروکاتدی به کار برده شد.

۲۰۲ مشخصه‌یابی

پودرهای به دست آمده، توسط پراش‌سنج پرتو ایکس (Stoe Stadi MP) مجهز به تکفام‌ساز تابشی $\text{Cu K}\alpha$ مشخصه‌یابی شد. برای اندازه‌یابی محصول و ریخت‌شناسی آن میکروسکوپ الکترون پویشی مدل ای ام-۳۲۰۰ (ساخت کشور چین) به کار برده شد.

شکل‌های مختلف اورانیم اکسیدها نظیر UO_2 و U_3O_8 در میان مهم‌ترین مواد هسته‌ای و کاتالیزورهای ارزشمند طبقه‌بندی می‌شوند [۱-۴]. مطالعه‌ها نشان داده است که اورانیم نانو-اکسیدها عملکرد شیمیایی و کاتالیزوری بسیار بالاتری نسبت به مواد توده‌ای آن‌ها دارند [۴-۶]. اختلاف رفتارهای فیزیکی و شیمیایی اورانیم اکسیدهای نانو و توده‌ای می‌تواند با مشخصه‌یابی نانوساختارها در سطح مولکولی تعیین شود [۷]. UO_{2+x} ($x \leq 0.25$) یک نمایش واقعی از اورانیم دی‌اکسید توده‌ای است [۸]. در اورانیم دی‌اکسید توده‌ای، اورانیم با درجه‌ی اکسایش ۴ و ۶ مازاد در درون ساختار موجود است که منجر به افزایش بیش از حد بار مثبت می‌شود. ورود یون‌های کلسیم (II)، سرب (II) و دیگر یون‌های فلزی به درون ساختار اورانیم دی‌اکسید، بارهای مثبت اضافی را موازنه خواهد کرد. بنابراین تشکیل مخلوط اورانیم اکسید با درجه‌ی اکسایش مختلف که باعث ورود اورانیم با درجه‌ی اکسایش ۶ یا دیگر کاتیون‌ها می‌شود روی واکنش‌پذیری محصول تأثیر خواهد گذاشت [۸]. وجود پوشش‌های سطحی بر روی اورانیم دی‌اکسید توده‌ای با ترکیب U_3O_8 ، که به عنوان حایلی برای جلوگیری از انحلال اکسایشی UO_2 توده‌ای عمل می‌کند اختلاف دیگری ما بین اورانیم دی‌اکسید توده‌ای و نانوی آن است [۸]. کاتالیزورهای یکنواخت با ساختارهای نانومتر و یا میکرومتر به دلیل خواص ساختاری، مکانیکی، سطحی و نفوذی‌شان توجه‌های زیادی را به خود جلب کرده است [۴، ۹]. براساس مزیت‌های نانومواد اورانیم اکسید که در بالا ذکر شد توجه بسیار زیاد پژوهش‌گران برای پیدا کردن روش‌های ارزشمند و نو برای تهیه‌ی نانوذره‌های اورانیم دی‌اکسید با عملکرد بهبود یافته و دمای کلوخه‌ای شدن پایین، به آن معطوف شده است. نانوساختارهای اورانیم اکسید مختلفی که شامل نانومیله‌های اورانیم اکسید (U_3O_8)، نانوذره‌های کروی اورانیم دی‌اکسید، نانوساختارهای گل مانند U_3O_8 ، نانولوله‌های U_3O_8 ، نانو- و میکروکره‌های اورانیم دی‌اکسید است توسط روش‌های مختلفی چون تجزیه‌ی گرمایی آلی، الکتروشیمیایی و گرمایی تهیه شده است [۱۰-۱۶، ۴].

بدیهی است به دلیل کنترل آسان و دقیق ریخت‌شناسی، نسبت اجزای سازنده و خلوص محصول در محدوده‌ی وسیعی از



شکل ۱. ریزنگارهای میکروسکوپی الکترون پوششی (در بزرگنمایی‌های مختلف) و الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی تهیه شده در چگالی جریان 10 mA cm^{-2} و زمان نهشت ۱۰ دقیقه.

اندازه‌ی بلور از معادله‌ی دوبای- شرر حدود 20 nm تخمین زده شد هرچند این مقدار با نتیجه‌های حاصل از تصویرهای SEM متفاوت است. دلیل‌های این اختلاف عبارتند از: (۱) تنها ناحیه‌ی بلوری (عدم مشارکت ناحیه‌ی آمورف) در الگوی پراش پرتو ایکس مشارکت داشته، (۲) پهن شدگی دستگاهی قلعه‌ها دلیل دیگری برای تخمین نادرست اندازه‌ی بلور است.

۳. نتیجه‌ها و بحث

شکل ۱ ریزنگارهای میکروسکوپی الکترون پوششی اورانیم اکسید ساخته شده در شرایط چگالی جریان 10 mA cm^{-2} و زمان نهشت ۱۰ دقیقه در دمای محیط را بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. هم‌چنان‌که دیده می‌شود ذره‌ها به طور کامل شکل‌های گرد سکه مانند دارند و یکنواختی منظمی در آن‌ها مشاهده می‌شود. قطر متوسط ذره‌های سکه مانند حدود 400 nm الی 600 nm و ضخامت آن‌ها تقریباً یکسان و حدود 80 nm است. این سکه‌ها به صورت آرایش‌های موازی نسبت به یکدیگر و همگی عمود بر سطح قرار گرفته‌اند. موقعیت عمودی ذره‌های سکه یا قرص مانند بر روی سطح الکتروود می‌تواند به حباب‌های هیدروژن در خلال واکنش‌های کاهش نسبت داده شود. تولید ریخت منحصربه‌فرد نانوذره‌های سکه مانند با توزیع همگن در اندازه و شکل، منجر به افزایش سطح ویژه‌ی محصول می‌شود. طیف پراش انرژی پرتو ایکس نمونه تأییدکننده‌ی حضور اورانیم اکسید است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پس از کلسینه‌شدن نمونه در دمای 1000°C (شکل ۱) صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) ناشی از فاز بلوری مکعبی اورانیم دی‌اکسید را تأیید می‌کند. به طور کلی

نتیجه‌های حاصل از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و پراش پرتو ایکس تشکیل ترکیب اورانیم دی‌اکسید را تأیید نمودند [۴]. اندازه‌ی کوچک ذره‌ها دلیلی بر پهن شدگی و کوتاه شدگی قلعه‌های پراش است [۸].

علاوه بر ریزنگارهای میکروسکوپی الکترون پوششی، قلعه‌های پراش پرتو ایکس نیز برای تخمین اندازه‌ی ذره‌ها (نمونه‌ی تهیه شده در مدت زمان نهشت ۱۰ دقیقه) به کار برده شدند. معادله‌ی دوبای- شرر به صورت زیر است [۲۲-۲۴].

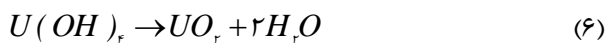
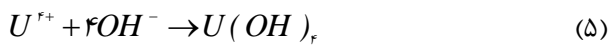
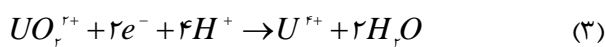
$$D_{hkl} = 0.19\lambda / \beta_{hkl} \cos \theta \quad (1)$$

$$\beta_{hkl} = \Delta_r \theta \times \pi / 180^\circ \quad (2)$$

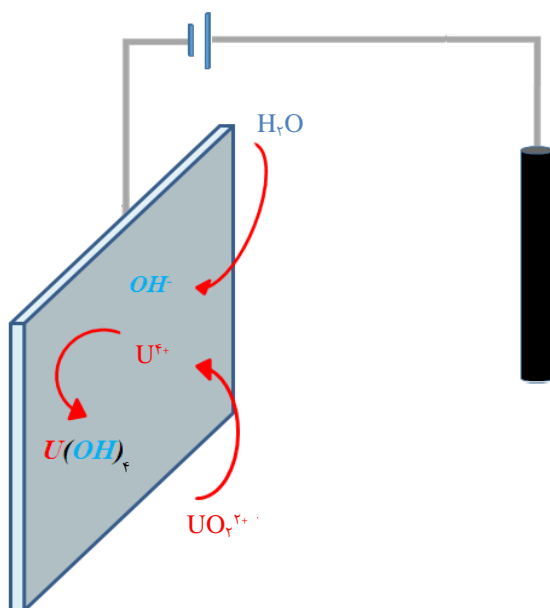
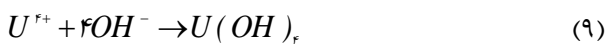
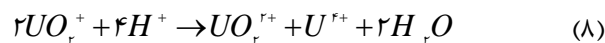
که در آن D_{hkl} اندازه‌ی متوسط ذره‌ها، λ طول موج پرتو ایکس (0.15406 nm)، θ نشان‌دهنده‌ی زاویه‌ی پراش و β_{hkl} پهنای نیم- ارتفاع قله است.

۱.۳ سازوکار نهشت

سازوکار تشکیل اورانیم دی‌اکسید به این صورت است که، در چگالی جریان بالا یون‌های اورانیل مستقیماً وارد واکنش کاهش شده و مطابق شکل ۳ به یون‌های اورانیم (IV) کاهش می‌شوند (معادله‌ی ۳). سپس یون‌های اورانیم (IV) با یون‌های هیدروکسید تولید شده در سطح الکتروود در اثر کاهش الکتروشیمیایی مولکول‌های آب (معادله‌ی ۴) [۲۴-۲۲] وارد واکنش شده (معادله‌ی ۵) و رسوب اورانیم (IV) هیدروکسید تولید می‌شود. این رسوب در اثر عملیات حرارتی به اورانیم دی‌اکسید تبدیل می‌شود (معادله‌ی ۶).

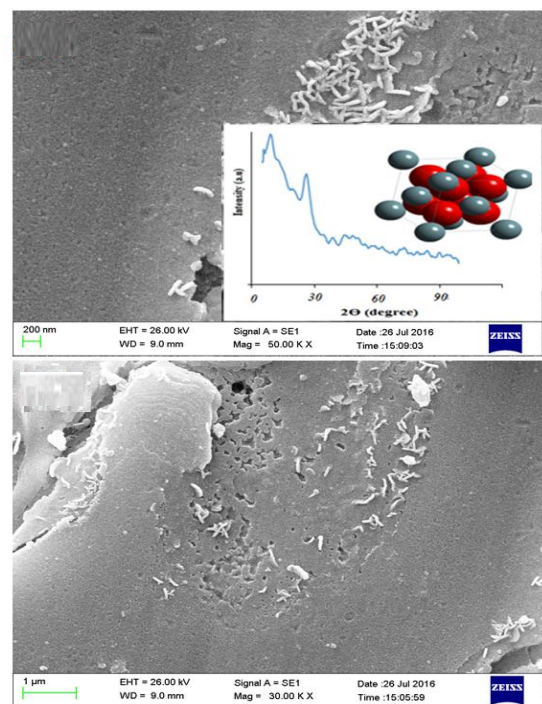


سازوکار زیر هم در چگالی جریان بالا محتمل است.

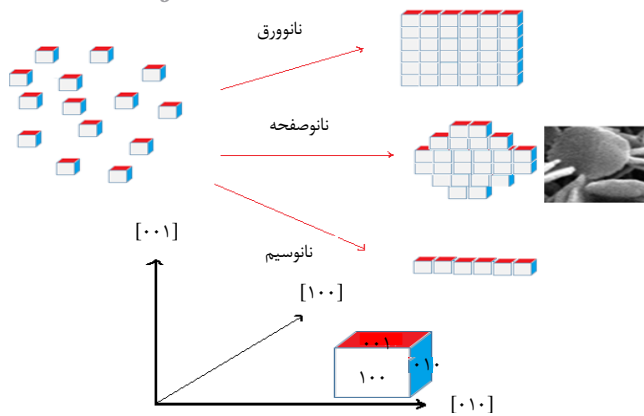


شکل ۳. کاهش یون‌های اورانیل در سطح (الکتروود) کاتد.

به منظور بررسی اثر زمان نهشت بر ریخت‌شناسی و تخمین سازوکار شکل‌گیری آن، نمونه‌ی دیگری در مدت زمان نهشت ۲٫۵ دقیقه و در دمای ۳۳°C تهیه شد (شکل ۲). ریزنگارهای میکروسکوپی الکترون پوشی نشان داد که با کاهش زمان نهشت، ریخت‌شناسی کاملاً تغییر کرده و نانوساختارهای مشاهده شده در زمان نهشت ۱۰ دقیقه در این‌جا قابل دیدن نیست. ریزنگارها نشان می‌دهد که ساختارهای دو بعدی کوچکی (با تراکم پایین) در حال شکل‌گیری هستند که این ساختارهای دو بعدی کوچک همان صفحه‌های دو بعدی در حال شکل‌گیری سکه مانند هستند. به‌طور خلاصه با کاهش زمان نهشت مشاهده شد که ابتدا سطحی یکنواخت از اورانیم اکسید تشکیل و سپس ساختارهای دو بعدی روی آن شروع به شکل‌گیری می‌کنند که در نهایت به همان ساختارهای سکه مانند منتهی می‌شوند. امروز بحث و بررسی نحوه‌ی شکل‌گیری نانوساختارهای مختلف (مانند نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها و ...) بسیار مهم بوده و امید است با شناخت کامل سازوکار شکل‌گیری آن‌ها کنترل بیشتری بر شکل‌گیری و مهندسی نانوساختارها حاصل شود. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی تهیه شده (شکل ۲) حاوی شاخص‌های اورانیم دی‌اکسید است.



شکل ۲. ریزنگارهای میکروسکوپی الکترون پوشی (در بزرگنمایی‌های مختلف) و الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی تهیه شده در چگالی جریان ۱۰ mA cm^{-۲} و زمان نهشت ۲٫۵ دقیقه.



شکل ۴. طرح کلی تشکیل نانوسیم، نانوصفحه، و نانورقها [۲۰، ۲۱].

تعیین‌کننده‌ای هستند. آرایش درست ذره‌ها به حداقل پتانسیل الکتریکی و انرژی سطح منجر می‌شود. به‌علاوه نیروهای جاذب صفحه‌های بلورشناختی قطبی باعث می‌شود تا ذره‌ها در هم تنیده شده و شکل صفحه‌ی عادی را ثابت نگه‌دارد. بنابراین تعدادی از ذره‌های اولیه موقعیت‌شان را تنظیم کرده و در مسیری موازی با برهم‌کنش‌های دوقطبی جهت کاهش انرژی بین سطحی تجمع می‌یابند [۲۵، ۲۶].

۲.۲.۳ شکل‌گیری نانوساختارهای دو بعدی در ترکیب‌های غیرلایه‌ای نانومواد با ساختارهای دو بعدی به دلیل نسبت بالای سطح به حجم در کاربردهایی مانند استفاده به عنوان کاتالیزور، استفاده در سنسورها و .. عملکرد مناسبی از خود نشان می‌دهند. محاسبه‌های مولکولی آغازین^۶ نشان می‌دهد که در ترکیب‌هایی مانند گرافن و هیدروکسیدهای فلزی که ذاتاً دو بعدی هستند، شکل‌گیری ساختار دو بعدی نتیجه‌ی رشد بیش‌تر در جهت جانبی صفحه‌های پرانرژی بلور نسبت به رشد صفحه‌های کم انرژی در جهت عمودی است. این سازوکار در شیمی تر سازوکار غالب و پذیرفته شده‌ای برای شکل‌گیری ساختار دو بعدی است. با وجود این شکل‌گیری نانوساختارهای دو بعدی برای بلور یا ترکیب‌های غیرلایه‌ای مانند کمپلکس‌ها و اکسیدهای فلزهای واسطه مشخص نیست. در کمپلکس‌ها ظاهراً مولکول‌های لی‌گاند آلی به عنوان قالب و هسته‌های اولیه عمل کرده و با تنظیم انرژی سطوح، سرعت رشد را در جهتی تقویت و در جهتی دیگر تضعیف می‌نمایند. با وجود این هنوز سازوکار دقیق شکل‌گیری نانوساختارهای دو بعدی ترکیب‌های

۲.۲ سازوکار تشکیل نانوصفحه

تاکنون سازوکارهایی نظیر اتصال جهت‌دار^۱، فرایند استوالد رایپنینگ^۲، پیچش نانورق‌ها^۳، نفوذ تنش و مرزی ذره‌ها^۴ و ترک تنش- القاء^۵ برای تشکیل نانوساختار اکسیدهای فلزی مختلف پیشنهاد شده است. اما سازوکار قابل قبول برای ساخت نانوصفحه‌ها و دیگر نانوساختارهای دو بعدی اتصال جهت‌دار یا رشد غیرایزوتروپی است.

۱.۲.۳ اتصال جهت‌دار یا رشد غیرایزوتروپی

در سازوکار اتصال جهت‌دار، ذره‌های بسیار ریز در جهت مناسب به یک‌دیگر متصل شده (صفحه‌ها در جهت بلور- شناختی یکسان) و یک بلور بزرگ به صورت برگشت‌ناپذیر و با جهت‌گیری بالا تشکیل می‌دهند (شکل ۴). به‌عبارت دیگر در هر اتصال جهت‌دار یا رشد غیرایزوتروپی، رشد ترجیحی ذره‌ها در مسیرهای مخصوص از طریق اتصال کناره‌های ذره‌ها صورت می‌گیرد. اتصال جهت‌دار مسوول تشکیل نانوذره‌ها و ساختارهای دو بعدی دیگر نیز است. دو عامل مهم در سازوکار اتصال جهت‌دار، انرژی سطح و بار سطح بلور است. این عامل‌ها رشد بلور بر روی یک صفحه‌ی بخصوص یا مسیری خاص در میان صفحه‌های بلور در بلور اولیه را تسهیل می‌کند. از نقطه نظر ترمودینامیکی تشکیل ساختارهای دو بعدی به دلیل اختلاف در ترازهای انرژی سطح در میان صفحه‌های بلوری، و تمایل به کاهش انرژی سطح است. به‌عبارت دیگر روند کاهش انرژی سطح و اختلاف در انرژی سطح در صفحه‌های بلوری منجر به رشد توده‌ای ذره از طریق اتصال جهت‌دار ذره‌ها می‌شود. عموماً کاهش انرژی آزاد سطح، سیستم‌ها را به تعادل می‌رساند. بنابراین ذره‌های کوچک‌تر به تشکیل ذره‌های بزرگ‌تر و توده‌ای شدن تمایل دارند. به عبارتی دیگر در یک ذره‌ی جامد، انرژی سطح غیرایزوتروپی است اما صفحه‌های بلوری مختلف دارای انرژی سطح متغیری هستند. در حالت تعادل، صفحه‌هایی با انرژی سطح پایین‌تر ارجح‌اند. بنابراین انرژی سطح در میان صفحه‌های بلور (برای کاهش مجموع انرژی آزاد سطح) تا آن‌جا که به شکل بلور مربوط می‌شود عامل‌های

1. Oriented attachment
2. Ostwald ripening process
3. Scroll of nanosheets
4. Stress and grain-boundary diffusion
5. Stress-induced cracking

6. Intito ab

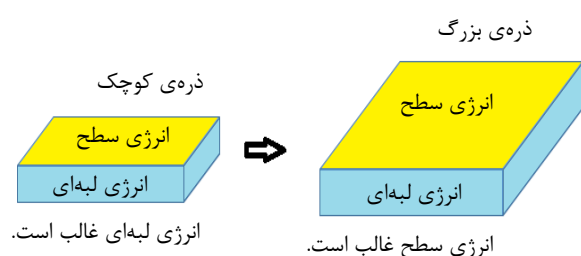
مراجع

1. S.V. Chong, T.R. Griffiths, H. Idriss, *Ethanol reactions over the UO₂(111) single crystal: effect of the Madelung potential on the reaction selectivity*, Surf. Sci. **444** (2000) 187–198.
2. H. Madhavaram, H. Idriss, *Evidence of furan formation from acetaldehyde over β -UO₃*, Cataly. Today. **63** (2000) 309–315.
3. Z.T. Zhang, et al, *Uniform formation of uranium oxide nanocrystals inside ordered mesoporous hosts and their potential applications as oxidative catalysts*, Chem. Commun. **20** (2002) 2406–2407.
4. W. Yong-Ming, C. Qing-De, S. Xing-Hai, *Preparation of low-temperature sintered UO₂ nanomaterials by radiolytic reduction of ammonium uranyl tricarbonate*, Chin.Chem. Lett. **28** (2016) 168-183.
5. M.C. Rath, S.J. Keny, D.B. Naik, *Electron beam induced synthesis of uranium dioxide nanoparticles: Effect of solvent composition*, Radiat. Phys. Chem. **126**(2016)85–89.
6. T.M. Nenoff, et al, *Synthesis and Low Temperature In Situ Sintering of Uranium Oxide Nanoparticles*, Chem. Mater. **23** (2011) 5185–5190.
7. B. Gilbert, et al, *Nanoparticles: strained and stiff*, Science. **305** (2004) 651– 654.
8. D.M. Singer, F. Farges, G.E. Brown, *Biogenic nanoparticulate UO₂: Synthesis, characterization, and factors affecting surface reactivity*, Geochim. Cosmochim. Acta. **73** (2009) 3593–3611.
9. X.W. Lou, L.A. Archer, Z.C. Yang, *Hollow Micro/Nanostructures: Synthesis and Applications*, Adv. Mater. **20** (2008) 3987–4019.
10. Q. Wang, et al, *Synthesis of uranium oxide nanoparticles and their catalytic performance for benzyl alcohol conversion to benzaldehyde*, J. Mater. Chem. **18** (2008) 1146–1152.
11. H.M. Wu, Y.G. Yang, Y.C. Cao, *Synthesis of Colloidal Uranium–Dioxide Nanocrystal*, J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 16522–16523.
12. D. Hudry, et al., *Synthesis of transuranium-based nanocrystals via the thermal decomposition of actinyl nitrates*, Chem. Eur. J. **18** (2012) 8283–8287.
13. M. Pradhan, et al, *Morphology controlled uranium oxide hydroxide hydrate for catalysis, luminescence and SERS studies*, Cryst. Eng. Comm. **13** (2011) 2878–2889.
14. R. Zhao, et al., *A facile additive-free method for tunable fabrication of UO₂ and U₃O₈ nanoparticles in aqueous solution*, Cryst. Eng. Comm. **16** (2014) 2645–2651.
15. S. Anthonyamy, et al, *Combustion synthesis of urania–thoria solid solutions*, Journal of nuclear materials, **278** (2000) 346-357.
16. L. Wang, et al., *Template Free Synthesis and Mechanistic Study of Porous Three-Dimensional Hierarchical Uranium-Containing and Uranium Oxide Microspheres*, Chem. Eur. J., **20** (2014) 12655–12662.

غیرلایه‌ای مشخص نشده است. یانگ و همکاران [۲۷]، انرژی سطح و انرژی لبه‌ای ذره‌ها را به‌عنوان عامل‌های تعیین‌کننده‌ی شکل‌گیری ساختارهای دو بعدی و سه بعدی در نظر گرفتند. آن‌ها دریافتند که شکل‌گیری ساختار دو بعدی به این صورت است که ابتدا نانوذره‌های سه بعدی تشکیل می‌شوند و سپس این نانوساختارهای سه بعدی به شکل دو بعدی تغییر شکل پیدا می‌کنند. هم‌چنین آن‌ها گزارش نمودند که محاسبه‌های مولکولی آغازین نشان‌دهنده که ذره‌های کوچک دارای انرژی لبه‌ای مثبت بوده و هنگام رشد آن‌ها، و رسیدن به یک اندازه‌ی مشخص انرژی سطح منفی، غالب و باعث تبدیل ساختار سه بعدی به دو بعدی می‌شود (شکل ۵) [۲۷].

۴. نتیجه‌گیری

این مقاله تهیه‌ی اورانیم دی‌اکسید با روش الکتروشیمیایی کاتدی را گزارش می‌کند. ساخت در دو مدت زمان مختلف نهشت صورت گرفت و نتیجه‌های به دست آمده نشان داد با طولانی‌شدن زمان نهشت شکل‌گیری نانوساختارهای دو بعدی منظم و یکنواخت سکه مانند، تکمیل می‌شود. طیف‌سنجی الکترون پویشی (SEM) نمونه‌ها نشان داد توزیع اندازه‌ی ذره‌های نمونه‌ی تهیه شده در مدت زمان نهشت طولانی‌تر در یک محدوده‌ی باریک، با قطر متوسط ۴۰۰-۶۰۰ nm و ضخامت حدوداً ۸۰ nm است. بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) نشان‌دهنده‌ی آن است که محصول به‌دست آمده برخلاف دیگر روش‌های ساخت که عموماً حاوی مخلوطی از اورانیم اکسیدها هستند تنها شامل اورانیم دی‌اکسید است. براساس مشاهده‌ها و گزارش‌های موجود، سازوکار شکل‌گیری ساختارهای صفحه مانند به دست آمده بحث شد.



شکل ۵. کنترل رشد ذره‌ها به وسیله‌ی انرژی لبه‌ای و انرژی سطح در ذره‌های کوچک و ذره‌های بزرگ‌تر.

17. H. Yu, et al, *Electrochemical Preparation of N-Doped Cobalt Oxide Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity for the Oxygen-Reduction Reaction*, Chemistry of European Journal, **20** (2014) 457-3462.
18. Y.-ZhaoWu, et al, *Enlarged working potential window for MnO₂ supercapacitors with neutral aqueous electrolyte*, Applied Surface Science, 459, (2018) 430-437.
19. H. Wen, et al, *Synthesis and electrochemical properties of CeO₂ nanoparticle modified TiO₂ nanotube arrays*, Electrochimica Acta, 56 (2011) 2914-2918.
20. M. Aghazadeh, T. Yousefi, *Preparation of Gd₂O₃ nanorods by electrodeposition-heat-treatment method*, Materials Letters, 73 (2012) 176-178.
21. H.M. Shiri, et al, *Electrosynthesis of Y₂O₃ nanoparticles and its nanocomposite with POAP as high efficient electrode materials in energy storage device: Surface, density of state and electrochemical investigation*, Solid State Ionics, **338**, (2019) 87-95.
22. T. Yousefi, et al, *Electrodeposition of Fe₂O₃ nanoparticles and its supercapacitive properties*, Curr. Appl. Phys. **12** (2012) 544-549.
23. T. Yousefi, et al, *Electrochemical supercapacitive performance of potentiostatically cathodic electrodeposited nanostructured MnO₂ films*, Mater. Sci. Semicond. Process. **16** (2013) 868-876.
24. T. Yousefi, et al, *Hausmannite nanorods prepared by electrodeposition from nitrate medium via electrogeneration of base*, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **43** (2012) 614-618.
25. Q. Zhang, et al, *CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications*, Prog. Mater. Sci. **60** (2014) 208-337.
26. T. Yousefi, et al, *Facile synthesis, morphology and structure of Dy₂O₃ nanoparticles through electrochemical precipitation*, Rare Met. **35** (8) (2016) 637-642.
27. J. Yang, et al., *Formation of two-dimensional transition metal oxide nanosheets with nanoparticles as Intermediates*, Nature Materials, (2019 inpress).