

## تهیه نانو پودر اکسید ایتريوم به روش هیدروترمال: بررسی اثر نسبت مولی سیتريک اسید به $Y^{3+}$ و pH

محمد رضا لقمان استرکی\*

رضا شجاع رضوی

مرضیه قادری

استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران

دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران

کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران

### چکیده

نانو پودر  $Y_2O_3$  با استفاده از نیترات ایتريوم (منبع  $Y^{3+}$ )، سود (کنترل pH) و سیتريک اسید (CA، عامل کمپلکس کننده) به روش هیدروترمال سنتز شد. از روش های زیادی با استفاده از سیتريک اسید به روش سل-ژل و روش احتراقی برای سنتز نانو پودر ایتريا انجام شده است. در این پژوهش به کمک عامل کمپلکس شونده سیتريک اسید به روش هیدروترمال نانو پودر ایتريا سنتز شده است. همچنین، اثر pH و نسبت مولی سیتريک اسید به  $Y^{3+}$  بر مورفولوژی و فاز محصولات مورد بررسی قرار گرفت. محصول بدست آمده توسط پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و پلاسما جفت شده القایی (ICP) بررسی و مشخصه یابی شده است. نانو ذرات ایتريا مکعبی خالص با میانگین اندازه ذرات ۴۴ نانومتر در نسبت سیتريک اسید به ایتريوم برابر ۱/۶:۰/۱ pH برابر با ۱۰ در  $900^\circ C$  به مدت ۹۰ دقیقه کلسینه شد. هم چنین خواص نشر نوری (PL) نانو ذرات ایتريا سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. **واژه های کلیدی:** ایتريا، هیدروترمال، اسید سیتريک، نانو ذرات، عامل سوخت.

## Hydrothermal Synthesis of Yttria Nanopowders: Citric Acid to $Y^{3+}$ mole Ratio and pH Effect

M. R. Loghman-Estarki

R. Shoja Razavi

M. Ghaderi

Department of materials engineering, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

Department of materials engineering, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

### Abstract

$Y_2O_3$  nano powder was synthesized using yttrium nitrate (source of  $Y^{3+}$ ), NaOH (control of pH) and citric acid (CA, complexing agent) by hydrothermal method. Many methods using citric acid assisted sol-gel method and combustion method for the synthesis of yttria nanoparticles is performed. In this study, by using citric acid as complexing agent, yttria nanoparticles have been synthesized by hydrothermal method. Also, the effect of pH and citric acid to  $Y^{3+}$  mole ratios on the phase and morphologies of the product was evaluated. The prepared products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma (ICP). Pure cubic yttria nanoparticles with average size of  $\sim 44$  nm was prepared with CA: $Y^{3+}$  = 1.6:0.01, pH=10 and calcinations temperature of  $900^\circ C$  for 90 min. Furthermore, the luminescence properties of as-synthesized nanoparticles were also investigated.

**Keywords:** Yttria, Hydrothermal, Citric acid, nanoparticles.

خالص و یا ترکیب با دیگر مواد و در شکل های گوناگونی هم چون یک توده ی سرامیکی کامل، یک پوشش و یا به عنوان یک تقویت کننده در کامپوزیت مورد استفاده قرار گیرد. کاربرد ایتريا عمدتاً بستگی به ساختار کریستالی، مورفولوژی، اندازه دانه، پایداری حرارتی و ساختار سطحی آن دارد، اما در کل کاربردهای ایتريا را می توان به کاربردهای ناشی از هدایت الکتریکی، کاربرد به عنوان دیرگداز، کاربردهای برگرفته شده از خواص مکانیکی، کاربردهای ناشی از خواص شیمیایی و کاتالیستی، کاربردهای پوششی، کاربرد به عنوان بیومتریال و بالاکره کاربرد در کامپوزیت ها طبقه بندی کرد [۱]. در چند دهه گذشته روش های مختلفی برای تولید این ماده ابداع و توسعه داده شده اند. از لحاظ صنعتی اکسید ایتريوم به صورت واکنش تجزیه ی حالت جامد یا محلول، قابل تولید می باشد. توزیع گسترده ای از روش های سنتز برای تولید نانو پودر خالص توسعه یافته اند از جمله: تراکم گازی [۲]، رسوب دهی [۳]، فرآیند سل ژل [۴]، احتراقی [۵] و نیز پیرولیز پاششی [۶]. به این روش ها زمان فراوری طولانی، دستگاه های مخصوص و مواد شیمیایی گران قیمت احتیاج دارند؛ ولی روش هیدروترمال به عنوان یک روش ساده قابل قبول است زیرا: دارای سادگی، دمای فرآیند کم،

### ۱- مقدمه

اکسید ایتريوم که به عنوان ایتريا نیز شناخته می شود دارای فرمول شیمیایی  $Y_2O_3$  است.  $Y_2O_3$  دارای ساختارهای متعددی (مکعبی، شش وجهی<sup>۲</sup>، و مونوکلینیک<sup>۱</sup>) به همراه ثبات فازی خوب می باشد که در علم مواد به عنوان ترکیب معدنی به صورت رایج مورد استفاده قرار گرفته است و همچنین به عنوان یک ترکیب خاکی نادر مهم در زمینه های همچون اپتیک، سرامیک های پیشرفته، اپتو الکترونیک و غیره مورد استفاده قرار گرفته شده است [۱]. ایتريا دارای نقطه ذوب ( $2425^\circ C$ ) و از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار است و در موارد متعددی استفاده می شود. با توجه به دیرگدازی و پایداری شیمیایی بالا می تواند به صورت خالص و یا ترکیب با دیگر اکسیدها در محیط های خورنده و ساینده مورد استفاده قرار گیرد. ایتريا می تواند به صورت

۱ Cubic

۲ Hexagonal

۳ Monoclinic

\* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: loghman57@gmail.com

داخلی تفلون انتقال داده و درب آن را به خوبی محکم شده است. اتوکلاو حاوی محلول در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت تحت گرما دهی قرار گرفته و سپس دردمای اتاق خنک شده است. رسوب به دست آمده چندین بار توسط اتانول شست و شو و سانتریفیوژ شده و در  $60^{\circ}\text{C}$  در هوا خشک شده است. در پایان نمونه ها در  $900^{\circ}\text{C}$  جهت کلسیناسیون به مدت ۱ ساعت و ۳۰ دقیقه گرما داده می شود تا فاز  $\text{Y}_2\text{O}_3$  به صورت کامل شکل بگیرد.

### ۳- مشخصه یابی

به منظور تعیین ساختار فازی از آنالیز پراش اشعه ایکس XRD استفاده شده است. طیف های XRD نمونه ها به وسیله  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ nm}$ ) در  $40 \text{ kv}$  و  $30 \text{ mA}$  و با نرخ روبش  $0.5^{\circ}/\text{درجه}$  بر ثانیه در دامنه  $8^{\circ} \leq 2\theta \leq 10^{\circ}$  به دست آمده است. اندازه و مورفولوژی نمونه ها به وسیله SEM مدل Mira3- XMU شناسایی شده است. طیف های فوتولومینسانس جذب و نشر نمونه ها به وسیله دستگاه طیف سنج نورتا مدل Perkin Elmer LS55 در  $\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$  به دست آمده است.

### ۴- نتایج و بحث

#### ۴-۱- فاز

شکل ۱ طیف های XRD نمونه سنتز شده قبل و بعد از کلسینه کردن را نشان می دهد. فاز قالب در نمونه کلسینه نشده مربوط به پیش ماده هیدروکسید ایتریا  $\text{Y}(\text{OH})_3$  می باشد و پس از کلسینه کردن در  $900^{\circ}\text{C}$  طبق کارت JCPDS شماره الگو ۱۱۰۵-۰۴۱-۰۰ پارامتر شبکه  $a=b=c=1.0/6.041 \text{ \AA}$  و ساختار از گروه فضایی  $Ia_3$  دارد. این موضوع نشان می دهد سنتز نانو پودر ایتریا مکعبی با موفقیت انجام شده است.

#### ۴-۲- مورفولوژی و اندازه ذرات

تصاویر میکروسکوپی از نمونه بهینه قبل و بعد از کلسینه شدن در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود در تصویر (الف) ذرات قبل از کلسینه شدن به صورت کلوخه ای و تکه ای بوده و هر ذرات به خوبی از هم قابل تفکیک نمی باشد و شکل خاصی به خود نگرفته اند ولی در تصویر (ب) که مربوط به نمونه پس از کلسینه شدن در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ و نیم ساعت می باشد به خوبی مشخص است که رشد ذرات به صورت کروی بوده و به سمت کروی شدن تمایل داشته اند، کنارهم قرار گرفتن ذرات تا حدودی منظم بوده و مرز دانه ها به خوبی قابل مشاهده می باشند.

تولید محصول با خلوص بالا، توانایی سنتز بلور با کیفیت بالا، سنتز موادی که در نزدیکی نقطه ذوب ناپایدارند و قابلیت توانایی در کنترل اندازه ذرات را به پژوهشگر می دهد و می تواند محصول مورد نظر را در یک مرحله به دست آورد؛ از طرفی هم همانند سایر روش ها دارای معایبی چون قیمت بالای تجهیزات مانند اتوکلاو و ناتوان بودن در نشان دادن شکل گیری بلور در حین فرایند رشد می باشد [۷ و ۸]. در این کار برای اولین بار اسید سیتریک برای کنترل اندازه ذره نانو ذرات ایتریا به روش هیدروترمال استفاده شد. برای این منظور نسبت های مختلف  $\text{CA}/\text{Y}^{3+}$  مورد بررسی قرار داده شد تا مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات نانو ذرات ایتریا باریکتر شود.

### ۲- روش آزمایش

#### ۲-۱- مواد اولیه

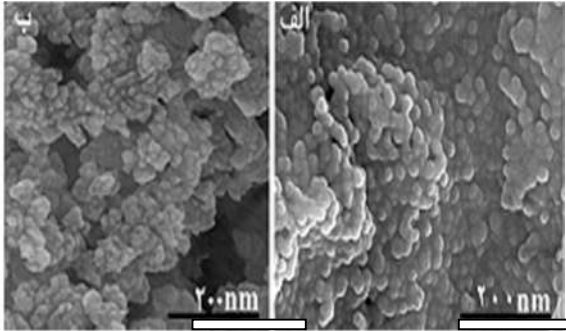
در این پژوهش از نمک نیترات ایتریا به عنوان منبع  $\text{Y}^{3+}$  استفاده شد. نمک سدیم هیدروکسید جهت تنظیم pH محلول و اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس شونده مورد استفاده قرار گرفته اند. بخشی از این مواد از شرکت مرک آلمان بوده و از خلوص  $99/99$  درصد برخوردار هستند، به نحوی که هیچ خلوص سازی مجددی بر مواد اولیه واکنش انجام نگرفته است. هم چنین نمک نیترات ایتریا نیز با خلوص  $99/90$  درصد از شرکت روسیه Rekhim خریداری شده است؛ نمک سدیم هیدروکسید و اسید سیتریک از شرکت مرک آلمان تهیه شده اند. مشخصات مواد مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

نام ماده	جرم مولکولی (g/mol)	شرکت سازنده
۱ نمک نیترات ایتریا $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۰/۳۸۳	Rekhim
۲ هیدروکسید سدیم NaOH	۰۰/۴۰	Merck
۳ اسید سیتریک $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ بدون آب	۱۳/۱۹۲	Merck
۴ آب مقطر $\text{H}_2\text{O}$	۱۸	-

#### ۲-۲- سنتز نانو ذرات ایتریا

بیشتر روش های تولید نانوذرات اکسیدی در داخل یک محلول انجام می گیرد و معمولاً شامل واکنش هایی هستند که در نزدیکی نقطه جوش حلال انجام می شوند. هیدروترمال یکی از فرآیندهای مهمی است که به منظور تهیه پودرهای کریستالی ریز با شکل و ترکیب کنترل شده مورد استفاده قرار می گیرد، از این رو برای سنتز نانو ذرات ایتریا به روش هیدروترمال ابتدا نمک نیترات ایتریا را در آب مقطر حل کرده و به خوبی هم زده، سپس نسبت های مختلف اسید سیتریک به محلول اضافه شده است. سپس آهسته آهسته سود را به محلول فوق در حال هم خوردن تا رسیدن به pH مناسب اضافه کرده و تا رسیدن به همگنی مناسب به مدت ۳۰ دقیقه به خوبی هم زده شده است. محلول فوق را به اتوکلاو از جنس استیل ضد زنگ با پوشش

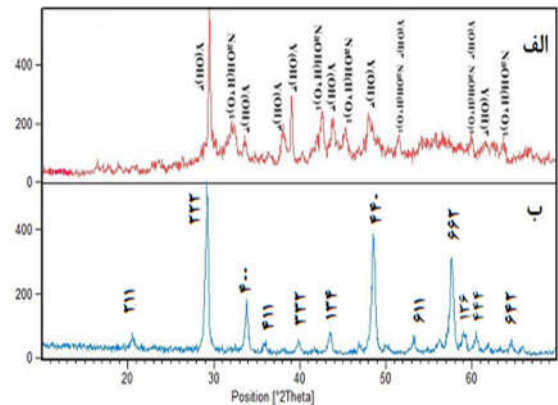


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه بهینه الف) بعد ب) قبل از کلسیناسیون ج) نمودار توزیع ذرات شکل الف

نمونه حاوی ۱/۶ مول اسید سیتریک می باشد. مانگالاراجا<sup>۴</sup> نیز نتایج مشابهی را با افزایش اسید مقدار سیتریک برای نانو ذرات ایترا داپ شده با Er به روش احتراقی به دست آورده است [۹]. اسید سیتریک یک اسید عالی با فرمول شیمیایی  $C_6H_8O_7$  و ساختاری همانند تصویر ۴ دارد. اسید سیتریک با نام تری کربوکسیلیک اسید نیز شناخته می شود [۱۰]. اسید سیتریک به دو صورت هیدراته و آب دار یافت می شود. این اسید نسبت به اسید کربوکسیلیک های معمولی اندکی قوی تر بوده چرا که شکل آنیونی آن می تواند توسط پیوندهای هیدروژنی داخل مولکولی نسبت به دیگر گروه های پروتونی موجود در اسید سیتریک پایدار شود [۱۱] و نیز به عنوان یک پیوندهنده بسیار موثر عمل می کند.

مخلوطی شامل محلولی از پیش ماده فلزی و یک اسید چند منظوره آلی فرایندی است که یک سر آن هیدروکسیل بوده و یک سر آن اسید کربوکسیلیک مانند اسید سیتریک، که نتیجه آن یک کمپلکس فلزی به همراه پلی کربوکسیلیک اسید می باشد. در این پژوهش نمک ایتريم در کنار اسید سیتریک باعث ایجاد کمپلکس می شود. حرارت آهسته این مخلوط باعث تبخیر حلال و رسیدن به یک مایع با لزجت بالا می شود. با حذف کامل حلال، پلیمری همگن با سطح اتمی مختلف به دست می آید.

با سوختن کمپلکس فلز-اسید واکنش گرمایی معادله ۱ با گرمای بالا اتفاق می افتد که در آن یون های نیترات (نیتروژن با عدد اکسایش +۵) نقش اکسنده و یون های سیترات (کربن با عدد اکسایش +۱) در  $C_6H_5O_7^{3-}$  در نقش کاهنده می باشند که این گرمای زیاد باعث تبدیل سریع اکسیدها شده و نانو ذرات ایترا ایجاد می شوند [۱۲].



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس الف) نمونه بهینه قبل از کلسینه شدن ب) نمونه بهینه پس از کلسینه شدن

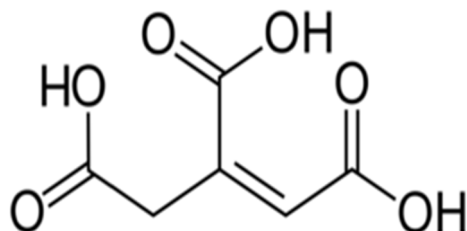
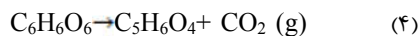
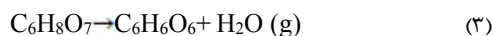
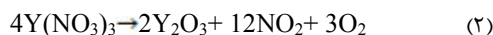
توزیع مناسب و خوبی در ابعاد نانومتری<sup>۵</sup> در تصویر (ب) دیده می شود و میانگین اندازه ذرات نمونه بهینه با توجه به نمودار توزیع ذرات در تصویر (ج) حدود ۴۴nm بوده است.

### ۳-۴- بررسی اثر سیتریک اسید بر مورفولوژی و اندازه ذرات

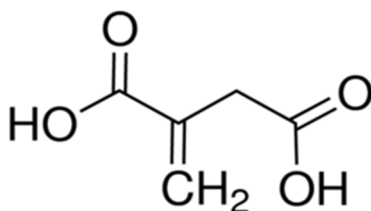
به منظور بررسی اثر نسبت مولی  $CA/Y^{3+}$  بر مورفولوژی محصولات از نسبت های مختلف این ماده تصاویر SEM گرفته شد تا اینکه بهترین نسبت افزودن اسید سیتریک بدست آید. بر طبق روند آزمایشی منع تامین کننده یون ایتريم، نیترات ایتريم ۶ آبه می باشد که مقدار ۰/۰۱ مول از آن را با نسبت های مختلف اسید سیتریک که به ترتیب عبارت است از: ۰/۰۸، ۱/۶، ۳/۲ و ۵/۰ مول مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر نسبت های مختلف (CA) اسید سیتریک بر روی اندازه ذرات و مورفولوژی در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نمونه ها نشان داده شده است.

همان طور که مشخص است در شکل ۳-الف که مربوط به نمونه با مقدار ۰/۸ مول اسید سیتریک می باشد ذرات به شکل شبه کروی و آگلومره شده و به همراه ذرات آگلومره بزرگ هستند و میانگین اندازه آن حدود ۴۳nm می باشد. در تصویر (ب) که مربوط به نمونه حاوی ۱/۶ مول اسید سیتریک می باشد اندازه ذرات کمی رشد کرده با میانگین ذره حدود ۴۴nm و به شکل کروی می باشند و دیگر به شکل کلوخه ای نمی باشد و ذرات جدا از هم هستند. در تصویر ۳-ج که مربوط به نمونه حاوی ۳/۲ مول اسید سیتریک می باشد، با حفظ مورفولوژی کروی ذرات رشد بیشتری داشته اند با میانگین ذره حدود ۵۰nm درشت تر شده اند و در تصویر ۳-د که مربوط به بیشترین میزان اسید سیتریک برابر با ۵/۰ مول می باشد، بیشترین میزان رشد با میانگین ذره در حدود ۵۳nm و با حفظ مورفولوژی کروی مشاهده می شود. و در این میان توزیع بهتر و ریز دانگی مناسب مربوط به

پراکندگی محصول ایجاد کرده که در طی حذف شدن آن پس از کلسیناسیون نانو بلور ایتیریا به دست می آید [۱۳].



شکل ۵- ساختار مولکولی اسید آکونیتیک

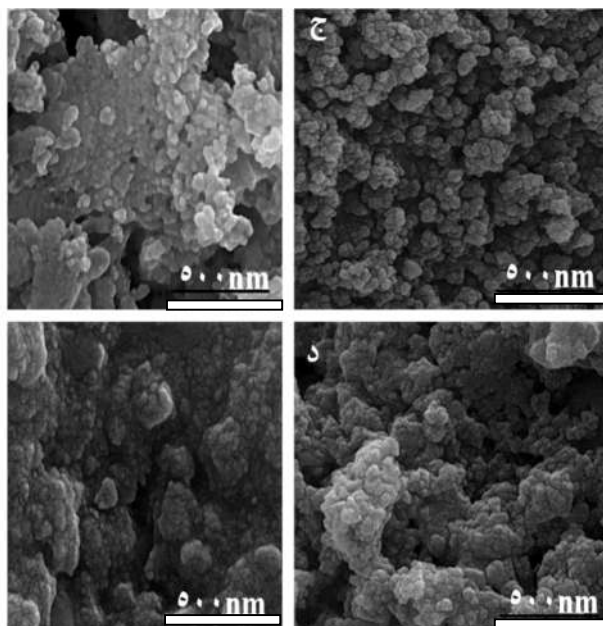


شکل ۶- ساختار مولکولی اسید ایتاکونیک

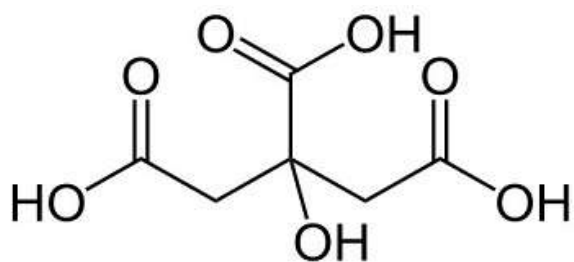
این ماتریس پلیمری حجم زیادی رو به خود اختصاص داده که در نتیجه حذف آن پس از کلسینه شدن نانو ذرات ایتیریا به دست می آیند. حذف این توده فرار پس از کلسینه شدن نقش مهمی را در تنوع اندازه ذرات دارد. حذف شدن محصولات گازی پیش ماده‌ها در طی کلسینه شدن منجر به افزایش نیروی بین ذرات شده و باعث می شود ذرات بیشتر با یکدیگر در تماس باشند. این نتایج باعث آگلومره شدن ذرات در طی سنتز می شود. افزایش میزان اسید سیتریک واکنش تجزیه را کند تر می کند و سوختن و جدا شدن یون های سیترات به صورت ناقص انجام می شود و باعث درشت شدن ذرات می شود و نیز دلیلی بر افزایش دمای کلسیناسیون نسبت به دیگر پوهش ها شده است (شکل ۳-۵) [۱۳-۱۵].

یکی دیگر از عوامل موثر بر اندازه و شکل ذرات سنتز شده مقدار pH محلول اولیه می باشد، که در این تحقیق با افزودن میزان متفاوت سود و قلیایی کردن محیط نمونه هایی با مقدار pH برابر ۰.۷، ۱.۰ و ۱.۴ سنتز شده و مورد بررسی قرار گرفته اند. در شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به هر سه نمونه با pH متفاوت نشان داده شده است. در تمامی نمونه ها پس از کلسینه شدن فاز خالص مکعبی ایتیریا به دست آمده است.

همانطور که در شکل ۷ مشخص است به دلیل تفاوت در میزان pH پهنای پیک‌ها با هم متفاوت بوده که این پهن شدن نشان از رشد بلورک ها دارد. مطابق جدول ۲ اندازه بلورک هر سه نمونه را نشان داده است، مشخص شده که نمونه الف، ب و ج به ترتیب دارای اندازه بلورک ۲۲nm، ۲۴nm و ۲۷nm می باشند. از طرفی بر

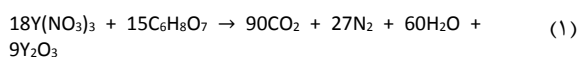


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه سنتز شده ایتیریا حاوی الف) ۰/۸ (ب) ۱/۶ (ج) ۲/۲ (د) ۵/۰ مول اسید سیتریک

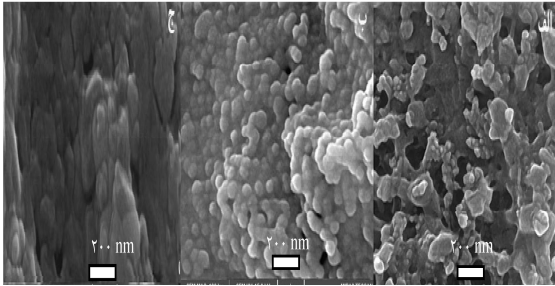


شکل ۴- ساختمان شیمیایی اسید سیتریک

(۱)



اگرچه مقدار یون های نیترات موجود در محلول کم است، ولی به هر حال واکنش اکسایش- کاهش گرمای کافی برای تبدیل پیش ماده ها به اکسیدهای فلزی تولید می کند. هم چنین مقدار زیادی گاز در زمان کوتاهی تولید می شود که باعث پراکندگی خوب پودرها در حجم زیاد می شود. با افزایش اسید سیتریک مقدار یون اکسند نه نیترات در مقابل یون سیترات کم بوده و به جای تشکیل محصول از طریق واکنش گرمازا، فقط تجزیه ایتیریم نیترات به همراه خروج گاز اسیدی NO<sub>2</sub> انجام خواهد شد (معادله ۲). بر طبق گزارش [۱۳] اسید سیتریک در حوالی دمای ۲۰۰°C ذوب و تبدیل به اسید آکونیتیک (معادله ۳) می شود (شکل ۵)، با افزایش گرما و در اثر گرمای بیشتر اسید ایتاکونیک به همراه مونوکسید کربن (CO<sub>2</sub>) از تجزیه اسید آکونیتیک (معادله ۴) حاصل می شود (شکل ۶). اسید ایتاکونیک در اثر ادامه دادن گرما پلیمریزه و متورم شده و مونوکسید کربن آزاد می کند. این شبکه پلیمری حجم بسیار زیادی رو جهت



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو پودر سنتز شده ایتریا با مقدار pH الف) ۷ (ب) ۱۰ (ج) ۱۴

از مطالب گفته شده می‌توان به این نتیجه رسید که pH پایین برای سنتز نانوذرات مطلوب‌تر می‌باشد. در همین حال در pH بالا سرعت بالای انجام واکنش به همراه افزودن سود باعث سخت‌تر شدن جدایش و رشد هسته‌ها و نیز درشت شدن نانو ذرات کروی شده است [۹ و ۱۰].

بر طبق تحقیقات پنگ و پنگ [۱۴] رشد نانو ذرات به سبب افزایش پتانسیل شیمیایی  $OH^-$  توسعه می‌یابد. پتانسیل شیمیایی  $OH^-$  عمدتاً توسط مقدار pH و غلظت مونومر در محلول مشخص می‌شود. pH بالاتر، غلظت یون  $OH^-$  بالاتر و در نتیجه پتانسیل شیمیایی  $OH^-$  بالاتری را در محلول نشان می‌دهد. پتانسیل شیمیایی بالا باعث رشد بیشتر نانو ذرات می‌شود. مکانیسمی که می‌توان برای توضیح نتایج بیان کرد این است که افزایش غلظت یون  $OH^-$  باعث کاهش غلظت یون  $Y^{3+}$  در محلول شده و باعث کاهش حرکت یونی می‌شود. بنابراین جهت شکل‌گیری نانو ذرات کروی یک pH بهینه وجود دارد که از طریق برقراری تعادل بین پتانسیل شیمیایی و حرکت یونی به دست می‌آید.

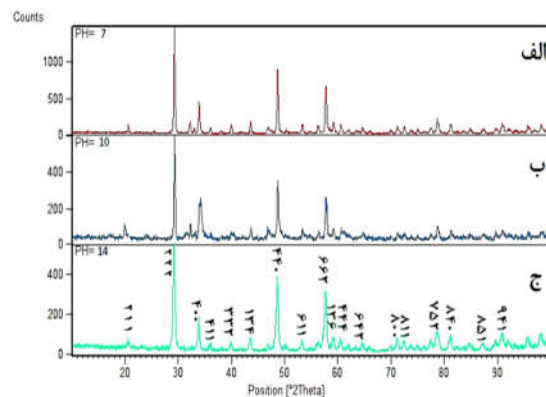
بر اساس تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل ۸) در pH اسیدی ذرات ریز در محدوده ۵۰-۴۰ نانومتر و چند ذره درشت در محدوده ۶۰-۷۰ نانومتر داشته و مورفولوژی ذرات کلوخه‌ای یا شاخه‌ای شکل بوده است. در نمونه با pH برابر ۱۴ (شکل ۸-ب) بیشترین ذرات در محدوده ۶۰-۵۰ نانومتر و در نمونه که مقدار pH برابر ۱۰ است (شکل ۸-ج) بیشترین ذرات در محدوده ۵۰-۴۰ نانومتر بوده است؛ می‌توان گفت pH برابر ۱۰ برای نانو پودر سنتز شده ایتریا مناسب‌تر بوده است. همچنین، آنالیز ICP خلوص محصول بهینه به دست آمده را بالای ۹۹/۹ نشان داد.

#### ۴-۴- خواص نوری

بر اساس طیف برانگیختگی (شکل ۹) به دو طریق می‌توان اندازه شکاف نواری را از نمودار جذبی UV-VIS به دست آورد، روش اول با به دست آوردن مشتق مرتبه اول طیف UV-VIS گرفته شده و تبدیل آن به الکترون ولت و روش دوم رسم مماس منحنی ضریب جذب- انرژی با استفاده از تبدیل داده‌های منحنی جذبی UV-VIS به ضریب جذب  $(\alpha h\nu)^2$  و انرژی  $(h\nu)$  که روش دوم به روش Tauc معروف می‌باشد. در این قسمت از طریق روش اول به بررسی شکاف نواری پرداخته شده است.

اساس تصاویر SEM گرفته شده (شکل ۸) مشخص است که افزایش میزان pH افزایش اندازه ذرات را به همراه داشته است و نیز این افزایش pH بر مقدار رسوب حاصل قبل از کلسینه شدن مشهود است و از نمونه‌های با pH کمتر میزان رسوب کمتری دریافت شده است.

شکل ۸ تصاویر مربوط به نمونه‌های پودری ایتریا سنتز شده می‌باشد که در دمای  $900^\circ C$  کلسینه شده اند اما در pH متفاوتی سنتز شده اند. تصویر الف مربوط به نمونه‌ای با مقدار pH برابر ۷ می‌باشد که همان طور که مشخص است ذرات به خوبی شکل نگرفته به صورت شاخه‌ای بوده و نظم خاصی دیده نشده، ولی در تصویر ب و ج که مربوط به نمونه‌هایی با مقدار pH برابر ۱۰ و ۱۴ می‌باشند ذرات شبه کروی کاملاً شکل گرفته‌اند و با نظم در کنار هم قرار گرفته‌اند که البته نمونه ج رشد ذره بیشتری نسبت به نمونه ب داشته است. در هر دو تصویر ب و ج آگلومره بودن نیز به چشم می‌آید. شکل ۸ به خوبی نشان داده است که مورفولوژی و شکل محصولات به میزان pH بستگی دارد و نانو ساختار با مورفولوژی کروی در  $10-14$  pH به دست می‌آید. با توجه به خواص سطح اسید و باز اکسید فلزی، کاهش pH چگالی بار سطحی و به تبع آن تنش سطحی را از سیستم کاهش می‌دهد.

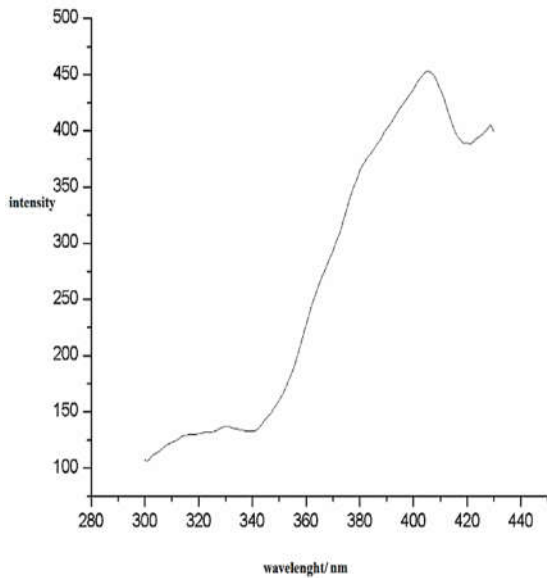


شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کلسینه شده در  $900^\circ C$  با الف) pH=۷ (ب) pH=۱۰ (ج) pH=۱۴

#### جدول ۲- اندازه بلورک نانو پودر ایتریا سنتز شده با pH

pH نمونه	متفاوت	
	FWHM	اندازه بلورک nm
۷	۵۱/۰	۳۴
۱۰	۴۴/۰	۴۲
۱۴	۲۴/۰	۶۳

در  $\lambda_{exc}=230\text{nm}$  ثبت شده است. نشر به صورت طیف گاوسی<sup>۵</sup> در محدوده  $300-450\text{nm}$  دیده می شود.



شکل ۱۰ - منحنی فوتولومینسانس نانو پودر سنتز شده ایتریا

طیف های نشری نانو پودر ایتریا بر اساس تحقیقاتی که صورت گرفته به ۴ سری دسته بندی شده است، دو سری اول که طول موج های قوی می باشد در محدوده  $430-510\text{nm}$  (سری آبی) و در محدوده  $515-640\text{nm}$  (سری نارنجی) می باشد. دو سری طول موج های دیگر که ضعیف و کشیده می باشد در محدوده  $645-700\text{nm}$  (سری قرمز) و محدوده  $785-840\text{nm}$  (سری مادون قرمز) می باشد [۱۸-۱۶]. با توجه به نتایج پیشین طیفی که در نمودار به دست آمده از نانو پودر ایتریا مشاهده می شود، با توجه به محدوده های دسته بندی شده نزدیک به سری اول یا سری آبی می باشد.

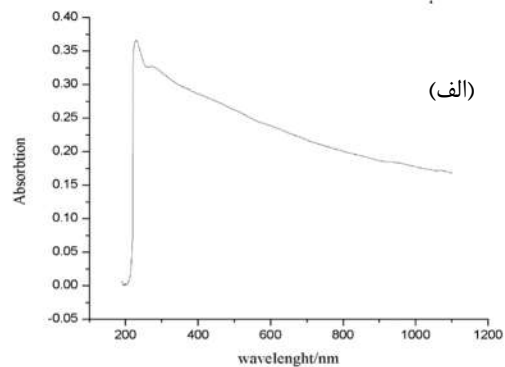
بر اساس شکل ۱۰ فوتولومینسانس طول موج نشر شده که بیشترین شدت را دارد در نزدیکی  $410\text{nm}$  می باشد و با تبدیل آن به الکترون ولت مقداری حدودی  $3\text{eV}$  به دست می آید. و می توان پی برد که انرژی نشر نور کمتر از انرژی داده شده جهت تحریک بوده است. جذب امواج باعث انتقال در سطوح انرژی از حالت پایه به حالت برانگیخته می شود و نشر امواج در مقابل همراه با صدا و مقداری کمتر می باشد. نشر امواج معمولا با انرژی کمتر از جذب اتفاق می افتد و این تفاوت بین نشر و جذب تغییر استوکس<sup>۶</sup> نامیده شده که نتیجه مستقیم از فرایند آرام سازی بعد از تحریک بوده است.

### ۵- نتیجه گیری

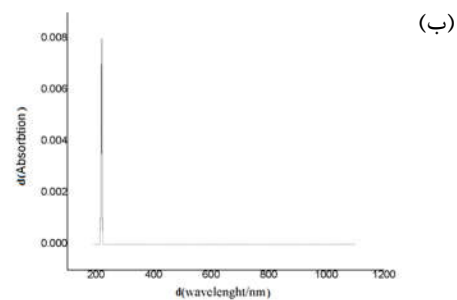
در این پژوهش هدف سنتز نانو پودر ایتریا تک فاز مکعبی خالص به همراه مورفولوژی کروی از روش هیدروترمال بوده است. با توجه به یافته های حاصل از این پژوهش برای تولید نانو ذرات ایتریا نسبت  $CA : Y(NO_3) = 1/6 : 0/1$ ، زمان گرما دهی ۶ ساعت در

بر طبق رابطه (۵) می توان مقدار انرژی را به دست آورد؛ در این رابطه انرژی  $E = h \cdot \nu = hc / \lambda$ ، ثابت پلانک  $h = 6.63 \times 10^{-34}$  ژول ثانیه، طول موج  $\lambda = hc / \nu$  سرعت نور  $C = 3 \times 10^8$  متر ثانیه، در خلا می باشد [۱۵]. مقدار  $hc$  برابر  $1240$  می باشد که بخش بر طول موج می توان انرژی و به عبارتی مقدار شکاف نوری را به دست آورد رابطه ۷. همان طور که از نمودار ۹ مشخص است مشتق مرتبه اول نمودار در طول موجی برابر با  $208\text{nm}$  است که با تقسیم  $1240$  به  $208$  نانومتر شکاف نوری نمونه بهینه سنتز شده به دست می آید. شکاف نوری به دست آمده مقداری برابر با  $5/9\text{eV}$  بوده است که مقداری بیشتر از شکاف نوری گزارش شده برای ایتریا توده در مراجع می باشد. این اختلاف ناشی از محدودیت فضایی و حبس کوانتومی ایجاد شده در اندازه نانو ذرات بوده است [۱۵].

با توجه به شکل ۹ طیف برانگیختگی که بیشترین شدت را دارد در محدوده  $200$  تا  $300\text{nm}$  مشاهده شده است، این نوار مربوط به انتقال الکترون در اثر جذب انرژی برانگیختگی از حالت پایه به زیر لایه های بالاتر مثل  $5L$  و  $5D$  است که با شدت های کم در حد فاصل  $200$  تا  $300\text{nm}$  پدید می آید. مقدار بیشینه طول موج جذب که  $230\text{nm}$  است برای ایجاد برانگیختگی و دست یابی به طیف نشر در نظر گرفته شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۹-الف- منحنی UV-VIS نانو پودر ایتریا سنتز شده ایتریا ب- نمودار مشتق مرتبه اول طیف جذب UV-VIS نمونه بهینه سنتز شده

$$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

$$E = 1240 / \lambda = 1240 / 208 = 5/9 \text{ eV} \quad (6)$$

در نمونه بهینه طول موج تحریک بر اساس گزارش صورت گرفته [۱۶] برابر  $230\text{nm}$  بوده است. نمودار حاصل از این تحریک نمونه باعث نشر نور می شود که در شکل ۱۰ آورده شده است. نشر فوتون در طول موج های بالاتر از  $\lambda_{exc}$  انجام می شود، که به این طول موج، طول موج فلورسانس یا نشر گفته می شود. طیف نشری نمونه بهینه

<sup>۵</sup> Gaussian

<sup>۶</sup> Stokes-shift

and Growth, Journal of the American Chemical Society, 124, pp.3343, 2002.

[15] Srinivasan R., Yogamalar R., Ch A., Bose, *Structural and optical studies of yttrium oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation method*, Materials Research Bulletin 45, pp.1165–1170, 2010.

[16] Osipov V.V., Rasuleva A.V., Solomonov V.I., *Luminescence of Pure Ytria*, Optics and Spectroscopy, 105, pp. 524–530, 2008.

[17] Osipova V.V., Solomonova V.I., Spirina A.V., Vovkotrub E.G., Strekalovskii V.N., *Raman Scattering and Luminescence of Ytria Nanopowders and Ceramics*, Optics and Spectroscopy, 116, pp.946–955, 2014.

[18] Konrad A., Herr U., Tidecks R., Kummer F., amwer K., *Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria*, Journal of Applied Physics, 90, pp.3516-3523, 2001.

در  $140^{\circ}\text{C}$  اتوکلاو و دمای کلسینه  $900^{\circ}\text{C}$  و در pH اسیدی پارامترهای بهینه می‌باشند. اضافه کردن سیتریک اسید به محلول نیترات ایتريوم به دو دلیل عمده می‌باشد. اولی نقش کمپلکس شونده سیتریک اسید که مانع از رسوب دهی فاز های ثانویه در حین تشکیل فاز مربوطه می‌شود. همچنین، مقدار اضافه سیتریک اسید نسبت به مقدار استوکیومتری ایتريا در در محیط اتوکلاو تشکیل زل داده و باعث توزیع باریکتر نانوذرات از طریق مکانیسم دافعه فضایی می‌شود. نقش دیگر سیتریک اسید نقش سوخت است و باعث بهتر سوخته شدن زل حاصل از مقدار اضافی سیتریک اسید می‌باشد. اندازه ذرات ایتريا حدود  $44\text{nm}$  به دست آمد. بر اساس نشر نور بر اساس آنالیز فوتولومینسانس در طول موج  $410\text{nm}$  و حدود  $3\text{eV}$  رخ داد که نزدیک به سری نشر آبی می‌باشد و مشخص شد که این نشر از تراز فرعی به تراز پایه رخ داده است.

## ۶- سپاسگذاری

از حمایت های مالی دانشگاه صنعتی مالک اشتر تشکر می‌کنیم.

## ۷- مراجع

[1] K.Yanagisawa N.Li., *Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method*. Journal of The Chemistry, 181, pp.1738–1743, 2008.

[2] Williams D.K., Yuan B.M., Tissue H., *Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of  $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals*, J.Luminescence. 83 pp. 297–300, 1999.

[3] Tool C.J.J., Cordfunke E.H.P., *Influence of precipitation on the microstructure and sinterability of yttria*, S.S. Ionics 32/33, 691–697, 1989.

[4] Dupont A., Parent C., Le B. Garrec, Heintz J.M., *Size and morphology control of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanopowders via a sol-gel route*, J.S.S.Chem. 171, pp. 152–160, 2003

[5] H. Song, B. Chen, H. Peng, J. Zhang, *Light-induced change of charge transfer band in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$* , Appl. Phys. Lett. 81, pp.1776–1778, 2002.

[6] Rulison A.J., Flaga R.C., *Synthesis of Ytria Powders by Electro spray Pyrolysis*, J.Am.Ceram. Soc. 77, pp.3244–3250, 1994.

[7] Şahin A., *Hydrothermal Synthesis and Characterization of Transition Metal Oxides*, İzmir, Turkey, October, 2004.

[8] Mangalaraja R.V., Mouzon J., Hedström P., Kero I., Ramam K.V.S., Camurri C.P., Od'en M., *Combustion synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}-\text{Y}_2\text{O}_3$  Part 1. Nanopowders and their characterization*, journal of materials processing technology, 208 pp. 415–422, 2008

[9] Apelblat A., *Citric acid; properties of citric acid and its solutions*, Springer International Publishing, pp. 13-141, 2014

[10] Ghaderi M., et.al, *Spark plasma sintering of transparent  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramic using hydrothermal synthesized nanopowders*, Ceramics International, 42, pp.14403-14410, 2016.

[11] Mahesh Bhagwat, Pallavi Shah, Veda Ramaswamy, *Synthesis of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  powder by amorphous citrate route*, Materials Letters 57, pp.1604–1611, 2003.

[12] Singh K.A., Pathak L.C., Roy S.K., *Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate-citrate process*, Ceramics International 33, pp.1463–1468, 2007.

[13] Baythoun M.S. G., Sale F. R., *Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process*, Journal OF Materials Science, 17, 2757-2769, 1982.

[14] Peng Z.A., Peng X., *Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation*