

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مشخصه‌یابی ساختار پروسکیتی نانوذرات YbMnO_3 سنتز شده با روش ترسیب الکتروانباشت

حمید محمدشیری^{۱*}، صائب صادقی^۲، رضا صفری^{۳*}، علی احسانی^۴، حمیدرضا ابراهیمی^۵، حمید هادی^۶

۱- استادیار شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، ایران.

۲- دانشجوی دکتری شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، ایران.

۳- استادیار شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی (شیمی فیزیک) دانشگاه قم، ایران.

۴- دانشیار الکتروشیمی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی (شیمی فیزیک) دانشگاه قم، ایران.

۵- دانشیار شیمی معدنی، مرکز تحقیقاتی مهندسی پیشرفته، واحد شهر مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، مجلسی، اصفهان، ایران.

۶- دانشجوی دکتری شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران.

*hkmshiri@gmail.com **Safari_physicalchemistry@yahoo.com and R.safari@qom.ac.ir

چکیده

پروسکیت‌ها ترکیباتی هستند که دارای فرمول عمومی ABO_3 ، مانند YbMnO_3 ، می‌باشند. در این پژوهش، از روش رسوب‌گیری الکتروشیمیایی، به عنوان یک روش جدید و مقرون به صرفه، برای سنتز نانو ترکیب پروسکیتی YbMnO_3 استفاده شد. سپس، آزمون‌های مشخصه‌یابی XRD، DSC، SEM و EDS بر روی نمونه سنتزی انجام و نتایج به دست آمده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. به علاوه، خصوصیات ریخت‌شناسی و ساختاری نانو ماده سنتزی نشان داد که محصول اصلی YbMnO_3 با ساختار کلوخه‌ای در مقیاس نانو است که اندازه ذرات آن نیز 35.5nm تخمین زده شد. همچنین، برخی کمیت‌های مکانیکی، مانند تنش، کرنش، ثابت‌های شبکه و اندازه ذرات تشکیل‌دهنده ترکیب پروسکیتی سنتزی، با استفاده از معادله شرر و روش ویلیامسون-هال محاسبه و نتایج به دست آمده با نتایج (مقادیر) به دست آمده از طیف‌های XRD و SEM مقایسه شد. پیش‌بینی می‌شود، نتایج این پژوهش بتواند افق‌های جدیدی را در سنتز کم هزینه نانومواد و نانو ذرات سازگار با محیط‌زیست (شیمی سبز) باز نماید.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۶

پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۰۳

کلید واژگان:

الکتروسینتز

پروسکیت

نانوساختار

ویلیامسون-هال

ایتریم منگنز اکسید

Characterization of Electro Synthesized Perovskites Structured YbMnO_3 Nanoparticles

Hamid Mohammad Shiri^{1*}, Saeb Sadeghi², Reza Safari^{3*}, Ali Ehsani⁴, Hamid Reza Ebrahimi⁵, Hamid Hadi⁶

1- Assistant Prof. Department of Chemistry, Payame Noor University, Iran.

2- Ph.D. Student, Department of Chemistry, Payame Noor University, Iran.

3- Assistant Prof. Department of Chemistry, Faculty of science, University of Qom, Qom, Iran.

4- Associated Prof. Department of Chemistry, Faculty of science, University of Qom, Qom, Iran.

5- Associated Prof. Center for Advanced Engineering Research, Majlesi Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran.

6- Ph.D. Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Lorestan University, KhorramAbad, Iran Iran.

*hkmshiri@gmail.com **Safari_physicalchemistry@yahoo.com and R.safari@qom.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

10.30495/apme.2021.1926291.2037

Keywords:

Electrosynthesis

Perovskite

Nanostructure

Williamson-Hall

YbMnO_3

Abstract

Prosciuttoes are compounds that have the general formula ABO_3 , such as YbMnO_3 . In this research, YbMnO_3 nanostructure has been synthesized by electrochemical deposition technique which is the green simple and new method. Then, XRD, DSC, SEM and EDS characterization tests were performed on the synthetic sample and the obtained results were analyzed. In addition, the morphological and structural properties of the synthetic nanomaterial showed that the main product was YbMnO_3 , with a nanoscale agglomerated structure with a particle size estimated at 35.5 nm. Also, some mechanical quantities, such as stress, strain, lattice constants and particle size of the synthetic perovskite compound, are calculated using the Scherer equation and the Williamson-Hall method, and the results were obtained with the results (values) obtained from the XRD spectra. And SEM were compared. It is predicted that the result of this research can open new horizons in the low-cost synthesis of eco-friendly (green Chemistry) nanomaterials and nanoparticles.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Hamid Mohammad Shiri, Saeb Sadeghi, Reza Safari, Ali Ehsani, Hamid Reza Ebrahimi, Hamid Hadi, Characterization of Electro Synthesized Perovskites Structured YbMnO_3 Nanoparticles, New Process in Material Engineering, 2021, 15(4), 41-50.

۱- مقدمه

در طی یک دهه اخیر، ساخت و تهیه پروسکیت‌های عناصر کمیاب خاکی^۱ در مقیاس نانو با ریخت‌شناسی‌هایی مانند: نانوسیم^۲، نانو لوله^۳، نانومیل^۴ و غیره در حوزه نانو فناوری مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۳-۱]. پروسکیت‌ها در دهه‌های گذشته به دلیل دارا بودن ساختار پایا، پایداری در دماهای بالا، خاصیت کاتالیزوری و نقش حیاتی در سلول‌های سوختی جامد و سلول‌های خورشیدی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

پروسکیت‌ها ترکیباتی هستند که دارای فرمول عمومی ABO_3 مانند ترکیباتی همچون YbMnO_3 ، TbMnO_3 ، CaTiO_3 و غیره می‌باشند. در ابتدای قرن بیست و یکم، ولفه‌ارت مهرنس و همکارانش ظرفیت الکتروشیمیایی ماده پروسکیتی بر پایه روتینیوم (SrRuO_3) را با روش راهبردی استقرار^۵ فلز در ترکیب اصلی، گزارش کردند [۴ و ۵]. روش‌های متفاوتی برای سنتز لایه‌های نازک از پروسکیت‌ها وجود دارد که به طور کلی می‌توان این روش‌ها را به دو دسته عمده روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی تقسیم‌بندی کرد. این روش‌ها بسته به فرآیند اعمال لایه، منبع انرژی و محیط اعمال لایه، نام‌گذاری می‌شوند. از میان روش‌های شناخته شده، روش‌های لایه نشانی بخار شیمیایی^۶ جزء متنوع‌ترین آن‌ها می‌باشند [۶ و ۷].

در طی سال‌های اخیر با روش‌های متفاوت، ترکیبات منگنیتی با ساختارهای پروسکیتی RMnO_3 و یا نانو ساختارهای گوناگون دیگری مانند نانو ذرات، نانو لوله‌ها، نانو میله‌ها، نانو فلس ماندها و ساختارهای شبه لانه‌ای، به روش‌های فیزیکی و شیمیایی ساخته شده است [۸ و ۹]. از جمله روش‌های فیزیکی و شیمیایی می‌توان به واکنش‌های حالت جامد، آماده‌سازی‌های فاز گازی، روش‌های شیمی تر (شیمی محیط‌های آبی) مانند آماده‌سازی بر اساس اکسالات، آماده‌سازی بر پایه هیدروکسید، استات، سترات اشاره کرد [۱۰ و ۱۱]. همچنین، تاکنون روش‌های مختلف گرمایی، مانند خشک کردن به وسیله انجماد، سنتز میکروویو، احتراق و روش‌هایی همچون هیدروترمال و سل ژل در فشار

بالا نیز برای سنتز اکسیدهای پروسکیتی بکار رفته است [۱۲ و ۱۳]

یکی از روش‌هایی که اخیراً مورد توجه قرار گرفته روش ترسیب الکتروشیمیایی است. این روش برخلاف روش‌های ذکر شده از سهولت بیشتری برخوردار است. با استفاده از روش الکترو سنتز می‌توان بر مشکلات ناشی از روش‌های قبل، از قبیل خلوص پایین، هزینه بالا، صرف وقت زیاد و اثرات آلودگی‌های زیست‌محیطی غلبه کرد [۱۶-۱۴]. به عنوان مثال، یکی از ترکیبات پروسکیتی، ایتربیم منگنز اکسید (YbMnO_3) نام دارد که تاکنون با استفاده از روش ترسیب الکتروشیمیایی ساخته نشده است. این گونه نانو ساختارهای پروسکیتی می‌توانند در تولید ابررساناها و ابر خازن‌ها استفاده شوند. ترکیبات با ساختارهای پروسکیتی دارای خواص متعددی هستند که از آن جمله می‌توان به خاصیت فروالکتریسته‌ای، ابررسانایی، هدایت الکتریکی نزدیک به فلزات، هدایت یونی و نیز هدایت‌پذیری مخلوط یونی و الکترونی اشاره کرد. همچنین تعدادی از پروسکیت‌ها، فعالیت‌های کاتالیتیکی بالایی را در بعضی واکنش‌ها نشان می‌دهند. از دیگر خواص این ترکیبات می‌توان به خواص فرومگنتیک، پیزوالکتریک، خواص مغناطیسی و خواص کاتالیزوری آن‌ها اشاره نمود [۱۲].

با توجه به اهمیت نانو ترکیب‌های پروسکیتی در سال‌های اخیر، توجه به سنتز سبز و مقرون به صرفه این نانو ساختارها روز به روز در حال افزایش و گسترش است. از این رو، در این پژوهش به این موضوع پرداخته خواهد شد. در این پژوهش، نانو ساختار پروسکیتی YbMnO_3 برای اولین بار با استفاده از روش الکترو سنتز سبز که روشی سازگار با محیط‌زیست، بی‌خطر، ارزان و مناسب برای محیط‌زیستی می‌باشد، تهیه شد.

۲- روش انجام پژوهش

در این پژوهش، برای انجام ترسیب الکتروشیمیایی با جریان ثابت، یک سیستم سه الکترودی به صورت زیر طراحی شد.

۲-۱- نحوه آماده‌سازی کاتد

در این پژوهش، از استیل ضدزنگ SS ۳۱۶ در ابعاد مورد نظر (۱۰ cm × ۵ cm) به عنوان کاتد استفاده شد، شکل (۱-الف). به علاوه، لازم است که آماده‌سازی با دقت انجام پذیرد. زیرا آماده‌سازی سطح می‌تواند بر روی مورفولوژی و بافت کریستالی پوشش اثرگذار باشد. از این رو، یکی از مهم‌ترین مراحل روش سنتز الکتروشیمیایی، آماده‌سازی ورق فلزی تحت عنوان کاتد است.

به منظور آماده‌سازی سطح، ابتدا، با استفاده از روش صیقل‌کاری، سطوح ناصاف کاتد به سطوح صاف و یکنواخت تبدیل شد. در این مرحله ورق‌ها به وسیله سمباده (با گرید ۴۰۰ و سپس با مش ۳۰۰۰) صیقل داده شد. سپس، با استفاده از روش الکتروپولیش (توسط جریان مستقیم و محلول الکترولیز)، سطح ورق استیل به حالت آینه‌ای تبدیل شد. این فرآیند به مدت ۱۰ دقیقه با استفاده از جریان ۱۷ آمپر و ولتاژ ۵/۶۳ ولت انجام شد.

سپس، ورقه‌های استیل ضد زنگ ۳۱۶ درون بشر حاوی استون داخل دستگاه حمام التراسونیک (با فرکانس ۵۹ kHz، زمان ۱۰ min، قدرت ۱۰۰٪ و دمای ۶۰ °C) قرار داده شد. پس از این مرحله، فرآیند چربی زدایی از ورقه‌های تهیه شده جهت رفع هرگونه چربی و جرم موجود در سطح آن به مدت ۳۵ دقیقه و در دمای بین ۶۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد، انجام گرفت.

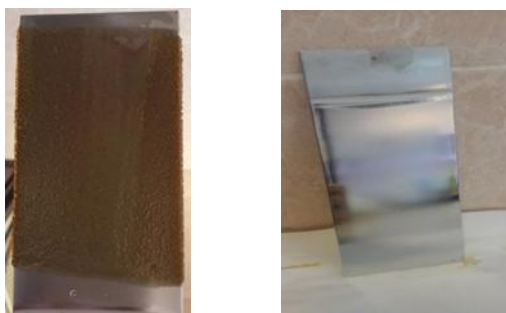
در مرحله بعد، مرحله زبرسازی، الکترولیز ورقه‌های استیل توسط جریان مستقیم ۱ آمپر، پتانسیل ۴/۵ ولت و با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه در بشری که اطراف آن ورقه‌ی سرب (به عنوان آند) است، انجام شد. در آخر نیز ورقه‌های استیل با آب مقطر شسته و خشک شدند (بایستی دقت کرد که کوچک‌ترین آلودگی به سطح ورقه‌های آماده شده وارد نشود).

۲-۲- تهیه ژل ماده مورد نظر

در این پژوهش، از صفحات گرافیتی به عنوان آند در دستگاه الکترولیز استفاده شد. ابتدا، این صفحات با سمباده مش ۱۵۰۰

پولیش زده و به مدت ۱۲ ساعت در آب مقطر قرار داده شدند.

برای این که از دو طرف کاتد استیل ضد زنگ SS۳۱۶ در فرآیند ترسیب بهره گرفت، نگهدارنده‌ای از جنس پلکسی طراحی و ساخته شد. سپس، دو صفحه گرافیتی آماده شده (با ابعاد ۱×۵۰×۱۰۰ mm) بر روی نگهدارنده سوار شده و ورقه فولاد ضد زنگ ۳۱۶ (با ابعاد ۱۰۰×۵۰×۰/۵) در میان آن‌ها قرار داده شد. پس از استقرار آند و کاتد، این سازه‌واره درون حمام ترسیب (بشر یک لیتری) قرار داده شده و فرآیند ترسیب با اعمال جریان ثابت توسط این دستگاه انجام شد. این شرایط، در محلول، نمک ایتربوم نترات ۶ آبه ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و منگنز نترات ۴ آبه ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) با غلظت نمک ۰/۰۰۱ مولار تهیه شد. در این غلظت و با توجه به ثابت انحلال ایتربوم هیدروکسید، تشکیل رسوب هیدروکسیدی در سطح کاتد در pHهای ۷-۱۷/۷-۱۷ اتفاق خواهد افتاد؛ بنابراین، غلظت ۰/۰۰۱ مولار برای نمک ایتربوم در تمام آزمایشات ترسیب هیدروکسید انتخاب شد. به علاوه، ژل‌های ایتربوم هیدروکسید در دانسیته جریان ۰/۵ آمپر و دمای ۵ درجه سانتی‌گراد تهیه شدند. بعد از انجام ترسیب کاتدی جهت سنتز نانو ترکیب‌های YbMnO_3 (ترسیب در دانسیته جریان ۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و در دمای ۵°C)، تیغه استیل از محلول خارج شده و با آب مقطر شستشو داده شد شکل (۱-ب).



شکل (۱): (الف) نمای از شکل کاتد استیلی بکار رفته و (ب) شکل رسوب ترسیبی بر روی ورقه استیل.

شکل (۱): (الف) نمای از شکل کاتد استیلی بکار رفته و (ب) شکل رسوب ترسیبی بر روی ورقه استیل.

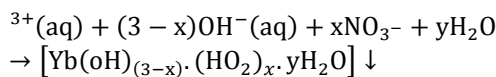
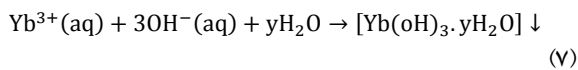
رسوب تشکیل شده بر روی تیغه استیل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک گردید. در نهایت فیلم ترسیبی بر

اگرچه در این واکنش یون‌های H^+ آزاد می‌شود ولی از آنجایی که تعداد یون‌های OH^- آزاد شده در کاتد به مراتب بیشتر است، pH محلول الکترولیت به سمت بازی شدن پیش می‌رود. از سوی دیگر مولکول اکسیژن تولید شده در سطح آند نیز به صورت حباب‌هایی بر روی کاتد غلیان می‌کند.

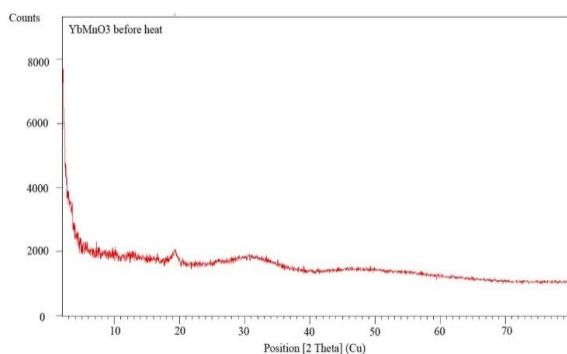
۲- واکنش‌های شیمیایی (تشکیل رسوب در حضور OH^-):

پس از فراهم شدن شرایط جهت تشکیل رسوب نانوساختارسنزی، توسط واکنش‌های مرحله قبل، ژل حاوی این نانوساختار بر اساس واکنش‌های شیمیایی زیر تهیه شد [۱۸، ۱۹]:

(۶)



پس از تهیه ژل نمونه مورد نظر (و قبل از هرگونه عملیات حرارتی^۷) به منظور شناسایی و بررسی اجزای نانوساختارسنزی، از روش طیف سنجی XRD استفاده شد. بررسی طیف XRD نمونه و همچنین بررسی الگوی مربوط به نمونه قبل از کوره در دمای محیط، بیانگر ساختار تقریباً آمورف این نمونه است، شکل (۲).



شکل (۲): طیف XRD نمونه ژل ساخته شده از مواد اولیه با نسبت ۱:۱

همان‌گونه که از شکل (۲) برمی‌آید، طیف XRD نمونه موردنظر تنها دارای یک پیک شاخص (آن هم با شدت کم و در زاویه ۱۹/۴ درجه) است که استفاده از این پیک جهت شناسایی ماده سنتز شده بسیار مشکل است (به نظر می‌رسد،

روی تیغه‌های استیل، به آرامی از آن جدا شده و آماده عملیات حرارتی (در دمای 1000°C در کوره الکتریکی با سرعت حرارت قابل برنامه‌ریزی و با نرخ دمایی $10^\circ\text{C}/\text{min}$) قرار گرفت.

۳-۲- مشخصه‌یابی و شناسایی نانوذرات ترکیب پروسکیتی YbMnO_3

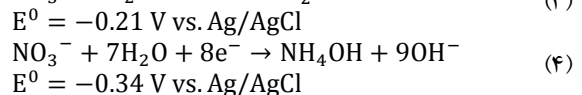
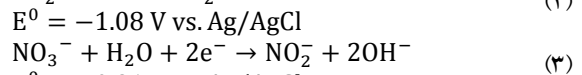
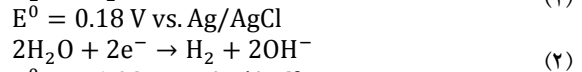
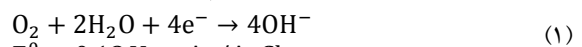
با استفاده از طیف‌سنج‌های XRD، FT-IR، EDS، ترکیب نانوساختارپروسکیتی YbMnO_3 شناسایی، بررسی و مطالعه شد. به علاوه، مورفولوژی و ریخت‌شناسی نانوذرات سنتزی، با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. سپس، با استفاده از طیف آنالیز حرارتی و گرماسنجی پویشی، سازوکار و روند تشکیل ترکیب پروسکیتی YbMnO_3 بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

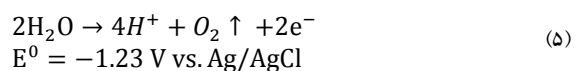
برای تهیه نانو ترکیب YbMnO_3 عمل الکترولیز در یک سیستم سه الکترودی (متشکل از دو آند گرافیتی و یک ورق استیل ضدزنگ به عنوان کاتد) انجام شد. واکنش‌های اصلی انجام شده در سطح کاتد عبارت‌اند از واکنش‌های الکتروشیمیایی و واکنش‌های شیمیایی.

۱- واکنش‌های الکتروشیمیایی

معمولاً، واکنش‌های اکسایش و احیا محلول آبی مورد نظر، همراه با آزاد شدن گاز هیدروژن (در اطراف کاتد) و آزاد شدن گاز اکسیژن (در اطراف آند) انجام می‌گیرد [۱۸ و ۱۹].



واکنشی که در سطح آند اتفاق می‌افتد:



در زوایای $26/38^\circ$ و $32/67^\circ$ هم نشان از وجود ترکیب YbO دارد. اطلاعات مربوط به زوایا، مقدار عرض پیک‌های اصلی نمونه در نیمه ارتفاع ماکزیمم^۹ (FWHM) در جدول ۱ گزارش شده است. به علاوه، بر اساس اطلاعات به دست آمده از طیف XRD، این ترکیب در سامانه‌ی هگزاگونال شکل و با گروه فضایی P63cm قرار می‌گیرد.

جدول (۱): مشخصات پیک‌های اصلی.

Pos. [2θ]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	FWHM [2θ]
۱۵/۷۲	۶۶۱۹	۵/۶۳۴	۵۴/۳۳	۰/۱۱۱
۳۳/۶۰۲۵	۱۲۱۸۳	۲/۶۶۵	۱۰۰/۰۰	۰/۱۵۲
۴۳/۷۶	۴۸۹۵	۲/۰۶۷	۴۰/۱۸	۰/۱۵۰
۲۶/۳۸	۱۸۹	۳/۳۷۶	۱/۵۵	۰/۲۲
۳۲/۶۷	۲۴۹	۲/۷۳۹	۲/۰۵	۰/۲۶

ثابت‌های شبکه کریستالی نمونه سنتزی با استفاده از اطلاعات طیفی و رابطه (۸) محاسبه شد.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (۸)$$

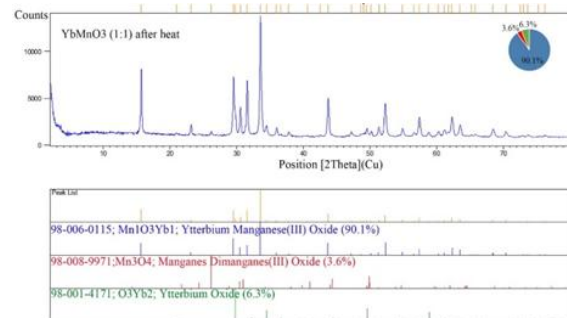
مقادیر ثابت‌های شبکه a و c برای ساختار هگزاگونال YbMnO_3 و برای صفحات 002 ، $(c=11/302 \text{ \AA})$ ، 110 ، $(a=6/0611 \text{ \AA})$ ، 004 ، $(c=11/337 \text{ \AA})$ ، 004 ، $(a=6/0483 \text{ \AA})$ ، 220 ، $(a=6/058 \text{ \AA})$ و 008 ، $(c=11/350 \text{ \AA})$ به دست آمد. روش دقیق‌تر دیگر محاسبه ثابت‌های شبکه، استفاده از تابع خطا و داده‌های به دست آمده از طیف XRD است. تابع خطا^۹ $f(\theta)$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$f(\theta) = 1/2 \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right] \quad (۹)$$

در این رابطه θ زاویه براگ است و محل تلاقی با محور عمودی در $f(\theta) = 0$ و مقدار دقیق ثابت شبکه را به دست می‌دهد. از آنجایی که سیستم‌های هگزاگونال از دو ثابت شبکه متفاوت برخوردارند بنابراین با توجه به رابطه ۹ برای محاسبه مقدار آن‌ها تنها می‌توان از تعدادی از صفحات hkl استفاده کرد. مقادیر به دست آمده برای دو ثابت شبکه a و c از این روش $(6/0695 \text{ \AA})$ و $(11/362 \text{ \AA})$ است که در مقایسه

این پیک مربوط به ایتربیم هیدروکسید Yb(OH)_3 می‌باشد که در حین انجام عمل الکترولیز بر روی سطح کاتد تشکیل می‌شود؛ بنابراین، از ژل مربوط به نمونه تهیه شده به وسیله فرایند الکتروشیمیایی، دوباره طیف XRD، ولی این بار بعد از انجام عملیات حرارتی، گرفته شد، شکل (۳).

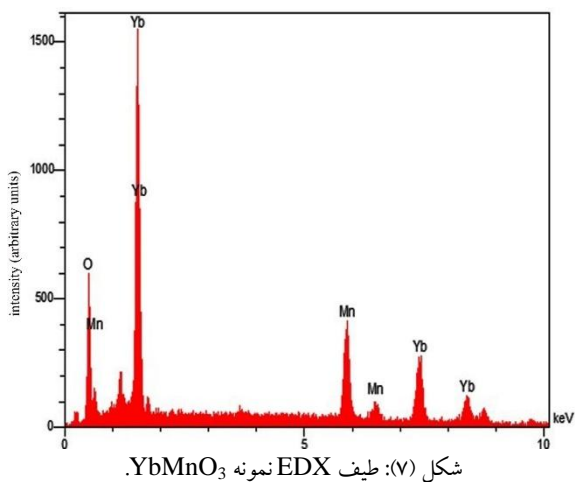
تفسیر نتایج XRD نشان داد که فاز اصلی شامل (YbMnO_3) با مقدار تقریبی $91/1$ درصد است. همچنین، این نتایج نشان داد که علاوه بر این فاز اصلی، دو فاز/ترکیب اضافی دیگر نیز در طیف XRD نمونه مشاهده می‌شود. این دو فاز/ترکیب اضافی عبارت‌اند از ایتربیم اکسید (حدود $6/3$ درصد) و منگنز اکسید (حدود $3/6$ درصد). تشکیل فازهای ناخواسته در کنار فاز نمونه اصلی مدنظر، نشان‌دهنده انجام واکنش‌های جانبی ناخواسته است که معمولاً با تغییر (اصلاح) نسبت استوکیومتری مواد اولیه، می‌توان نمونه با درصد خلوص بالاتری را تهیه نمود.



شکل (۳): طیف XRD همراه با شاخص‌های میلر نمونه YbMnO_3 (۱:۱) پس از کوره.

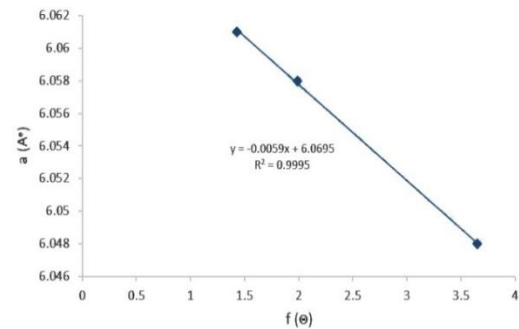
به علاوه، پس از انطباق پیک اصلی XRD نمونه با پیک مرجع، جابه‌جایی‌هایی در محل تطبیق این پیک‌ها دیده می‌شود. به نظر می‌رسد این جابه‌جایی‌ها به دلیل تنش، کرنش و ناجابه‌جایی‌هایی^{۱۰} است که در شبکه نمونه ایجاد شده است (مقادیر تنش و کرنش ایجاد شده را می‌توان با استفاده از روابط ویلیامسون- هال محاسبه نمود). پیک اصلی طیف XRD در شکل (۳) مربوط به ترکیب YbMnO_3 در زاویه $26/38^\circ$ درجه است. سایر پیک‌های قابل شناسایی، مانند زوایای $15/72^\circ$ ، $29/52^\circ$ و $43/76^\circ$ درجه، مطابق با پیک‌های استاندارد این نمونه می‌باشند (بروز پیک‌های بسیار کوچک

با توجه به این تصاویر، به وضوح می توان ساختار کلوخه ای نمونه (متشکل از بلورک هایی با اندازه تقریبی ۲۰-۳۵ نانومتر) را مشاهده کرد. همچنین، برای شناسایی کیفی و نیمه کمی نانو ماده سنتز شده از طیف سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDS) استفاده شد، شکل (۷). بر اساس شکل ۷، فقط سه عنصر، Yb، Mn و O مشخصه یابی و شناسایی شده اند که این می تواند نشان از خلوص بالای فاز نانو ذرات پروسکیتی YbMnO_3 سنتزی و عدم وجود عناصر مزاحم در نمونه سنتز شده باشد.

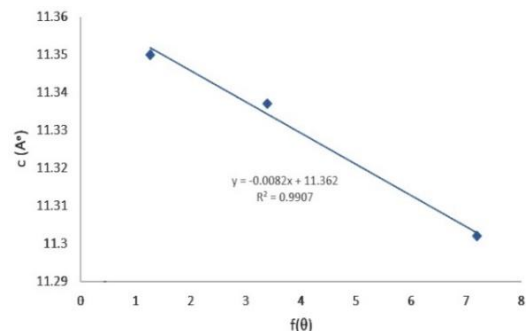


با استفاده از اطلاعات/داده های به دست آمده از طیف XRD برای نانو ترکیب سنتزی YbMnO_3 و همچنین با استفاده از رابطه شرر [۱۲] اندازه کریستالی ذرات سنتزی محاسبه کرد. بنا بر نتایج این محاسبات، مقدار میانگین اندازه ذرات سنتزی برابر ۳۹/۶۶nm به دست آمد. نکته قابل تأمل در خصوص محاسبه اندازه ذرات نانو ترکیب YbMnO_3 این است که ذرات این نمونه به دلیل غلبان هیدروژن^۱ به یکدیگر چسبیده اند و تشکیل یک ساختار کلوخه ای داده اند. از این رو اندازه ذرات به دست آمده از روش های محاسباتی با مقادیر به دست آمده از طیف SEM اندکی متفاوت است. به هر حال، اگرچه روش شرر یک روش نیمه کمی و بر اساس اطلاعات و داده های به دست آمده از طیف XRD است، اما مقدار به دست آمده از این روش در مقایسه با روش SEM همخوانی نسبتاً خوبی داشته و این نتایج یکدیگر را تصدیق می کنند.

با مقادیر گزارش شده در مراجع [۲۰ و ۲۱] از دقت بالایی برخوردار است، شکل های (۴ و ۵).

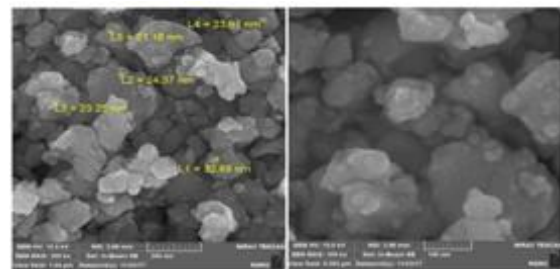


شکل (۴): نمودار پارامترهای شبکه a بر علیه مقادیر به دست آمده از تابع نلسون-ریلی صفحات (h_kl_k) نانو ذرات YbMnO_3 .

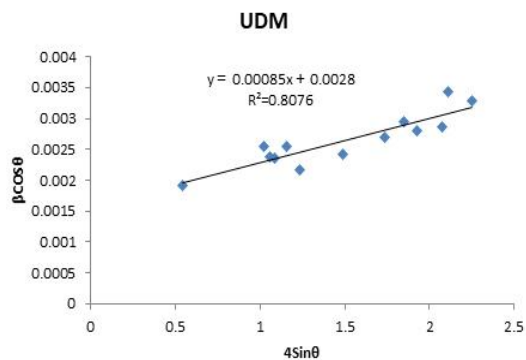


شکل (۵): نمودار پارامترهای شبکه c بر علیه مقادیر به دست آمده از تابع نلسون-ریلی صفحات (h_kl_k) نانو ذرات YbMnO_3 .

همچنین، در این پژوهش، مورفولوژی (ریخت شناسی) نمونه منگیتی سنتزی (YbMnO_3) با استفاده از روش تصویربرداری الکترونی رویشی SEM بررسی شد. در شکل (۶)، تصاویر SEM نمونه ایتريم منگیت با فرمول YbMnO_3 نشان داده شده است. این تصاویر در مقیاس ۱۰۰ نانومتر تا ۵۰۰ نانومتر و با بزرگنمایی ۱۰۰-۳۵۰ kx مشخص شده اند. بر اساس این تصاویر، مورفولوژی و میزان وضوح اجزاء ساختار نمونه قابل تشخیص است.



شکل (۶): تصاویر SEM نانو ذرات YbMnO_3 .



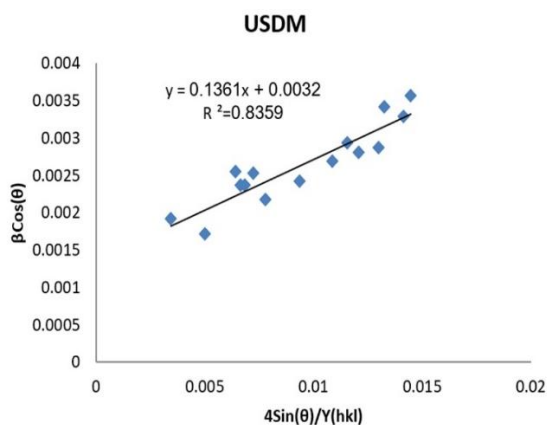
شکل (۸): منحنی UDM (ویلیامسون-هال) برای ترکیب YbMnO_3 .

یکی دیگر از روش‌های محاسبه اندازه ذرات و کرنش نمونه‌های مورد نظر، استفاده از اطلاعات به دست آمده از طیف XRD به همراه استفاده از مدل تغییر شکل نمونه با تنش یکنواخت^{۱۲} (USDM) است [۲۶]. در USDM، فرض می‌شود که استرس تغییر شکل شبکه در همه جهت‌های کریستالوگرافی یکنواخت باشد و میکروکرنش کوچک در ذرات وجود دارد. جهت محاسبه اندازه ذرات و مقدار تنش و کرنش موجود در یک سیستم کریستالی از رابطه ۱۱ استفاده شد:

$$\beta \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + \frac{4\sigma \sin \theta_{hkl}}{Y} \quad (11)$$

در این رابطه، Y مدول ینگ است که برای سیستم‌های هگزاگونال از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + (\frac{a}{c})^2]^2}{s_{11} (h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3}) + s_{33} (\frac{a}{c})^4 + (2s_{13} + s_{44})(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3})(\frac{a}{c})^2} \quad (12)$$



شکل (۹): منحنی USDM برای ترکیب YbMnO_3 .

به علاوه، با استفاده از روش ارائه شده توسط ویلیامسون-هال (W-H)، می‌توان اندازه ذرات، تنش و کرنش درون ترکیب سنتز شده را محاسبه کرد [۲۳-۲۶]. بر اساس روش ویلیامسون-هال، سازوکار پهن‌شدگی خط پراش در ارتباط با اندازه کریستالیت و همچنین سازوکار کرنش کریستالی در نمونه موردنظر است. در این پژوهش، با استفاده از معادله ویلیامسون-هال (معادله ۱۰) و بر اساس مدل تغییر شکل یکنواخت^{۱۱} (UDM) و اطلاعات طیفی XRD، می‌توان مقدار کرنش و اندازه ذرات را برای YbMnO_3 محاسبه نمود:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (10)$$

بر اساس شیب معادله ۱۰ و با توجه به ثابت‌های nm $\lambda = 0.154$ و $k = 0.89$ ، مقدار اندازه ذرات (D) برحسب نانومتر برابر $47/85 \text{ nm}$ محاسبه شد. با توجه به مقدار عرض از مبدأ نمودار شکل (۸)، مقدار کرنش (ε) برابر با 0.00079 به دست آمد. اندازه ذرات به دست آمده از این روش نیز همخوانی تقریباً مناسبی با مقدار به دست آمده از رابطه دبی-شرر دارد. در این روش فرض بر این است که کرنش موجود در نمونه در تمامی جهات کریستالوگرافی هم‌شکل باشد.

که در این رابطه a ، b و c ثابت‌های شبکه و (l, k, h) اندیس‌های میلر و s ضرایب الاستیکی شبکه است. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال تصحیح شده به وسیله کرنش ناهمسانگرد، اندازه آمده نشان داد که اندازه ذرات، تنش و کرنش محاسبه شده به ترتیب برابر با $54/82 \text{ nm}$ ، 0.00077 و 0.1232 است، شکل (۹).

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از روش سنتز الکتروشیمیایی و بهینه کردن پارامترهای سل، نانوذرات پروسکیتی با درجه خلوص نسبتاً بالا سنتز شد. سنتز ترکیب پروسکیتی YbMnO_3 با استفاده از روش الکتروانباشت، یک روش کم هزینه، آسان، سبز و در عین حال بسیار کارا و مؤثر است. تهیه ترکیب YbMnO_3 با استفاده از این روش، برای اولین بار در این پژوهش مطرح شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از تصاویر SEM و مقایسه اندازه ذرات به دست آمده از این روش با اندازه ذرات محاسبه شده به روش های شرر و ویلیامسون- هال (UDM، USDM، UDEDM) مشخص شد که نتایج به دست آمده از روش های شرر و UDM از نزدیکی بیشتری به مقدار واقعی ذرات برخوردارند. به علاوه، بررسی طیف XRD نانوترکیب YbMnO_3 سنتزی شان می دهد که اندکی جابجایی در پیک های اصلی این نانو ترکیب در مقایسه با پیک مرجع وجود دارد که این می تواند ناشی از مقدار تنش و کرنش موجود در نمونه باشد.

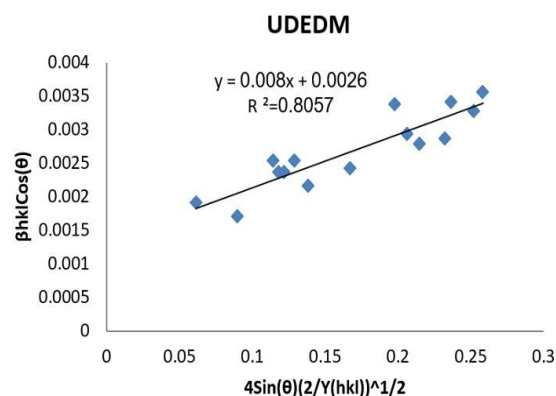
همچنین، مقدار تنش و کرنش این نانوترکیب، بر اساس داده های به دست آمده از طیف XRD و با استفاده از روش ویلیامسون- هال، محاسبه شد. علاوه بر نتایج کیفی به دست آمده از طیف های XRD و EDS که سنتز این نانوترکیب را به خوبی نشان می دهند، از اطلاعات به دست آمده از طیف XRD، ثابت های شبکه این نانوترکیب سنتزی محاسبه شد. در این راستا، با استفاده از معادله نلسون- ریلی و با بهره گیری از روش تابع خطا، دقیق ترین (بهینه ترین) مقدار ممکن برای ثابت های شبکه محاسبه شد.

در آخر، با توجه به اینکه روش بکار گرفته شده در این پژوهش، روشی بی خطر، مقرون به صرفه و سازگار محیط زیست می باشد، امید می رود نتایج این پژوهش بتواند افق های جدیدی را در سنتز سبز نانوذرات پروسکیتی بگشاید.

همچنین، با استفاده از رابطه زیر می توان اندازه بلورک ها، تنش و کرنش شبکه را محاسبه نمود [۲۶]:

$$\beta \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + \left\{ 4 \sin \theta_{hkl} \left(\frac{2u_{ed}}{Y_{hkl}} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (13)$$

با استفاده از رابطه بالا، اندازه ذرات، تنش و کرنش یک کریستال به ترتیب $52/71 \text{ nm}$ ، $0/1264 \text{ GPa}$ و $0/00079$ برای ترکیب YbMnO_3 محاسبه شد شکل (۱۰).



شکل (۱۰): منحنی UDEDM برای ترکیب YbMnO_3 .

به علاوه، تصویر TEM نانوذرات YbMnO_3 (شکل ۱۱) نشان می دهد تحلیل نتایج به دست آمد از SEM و TEM بیانگر این موضوع است که ویژگی های مورفولوژیکی (ریخت شناسی) نانوذرات YbMnO_3 را می توان تقریباً مشابه آنچه در تصویر SEM گزارش شده در نظر گرفت.



شکل (۱۱): تصاویر TEM برای نانوذرات YbMnO_3 .

۵- مراجع

- [11] S. Xing, S. Song & J. Xiang, "Study on Magnetic, Optical and Photocatalytic Activities of $\text{TbMnO}_3/\text{CeO}_2$ Composite Multiferroic Materials", *Optik*, vol. 220, pp. 165144, 2020.
- [12] N. F. Atta, A. Gala & E. H. El-Ads, "Perovskite Nanomaterials- Synthesis, Characterization and Application", *ExLi4EvA*, Vol. 4, pp. 627-723, 2016.
- K. U. Esko, "Synthesis and Characterization of Ternary Manganese Oxides", *Chemical Materials*, vol. 23, no. pp 1835-1840, 2011.
- [13] M. Chandrasekhar, D. V. Sunitha, H. Nagabhushana & Sc. Sharma, "One-Pot Synthesis of Dysprosium Oxide Nano-Sheets: Antimicrobial Potential and Cytotoxicity on A549 Lung Cancer Cells", *Journal of Cluster Science*, vol. 28, no. 1, pp. 621-635, 2016.
- [14] G. Singla, K. Singh & O. P. Pandey, "Williamson-Hall Study on Synthesized Nanocrystalline Tungsten Carbide (WC)", *Applied Physics A*, vol. 113, no. 1, pp. 237-242, 2013.
- [15] P. Bindu & S. Thomas, "Estimation of Lattice Strain in ZnO Nanoparticles: X-ray Peak Profile Analysis", *Journal of Theoretical and Applied Physics A*, vol. 8, no. 4, pp. 123-134, 2014.
- [16] M. Shiri & A. Ehsani, "A Simple and Innovative Route to Electrosynthesis of Eu_2O_3 Nanoparticles and Its Nanocomposite with p-type Conductive Polymer: Characterization and Electrochemical Properties", *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 473, pp. 126-131, 2016.
- [17] M. Aghazadeha, H. M. Shiri & A. A. Malek Barmia, "Uniform $\text{Co}(\text{OH})_2$ Disc-Like Nanostructures Prepared by Low-Temperature Electrochemical Rout as an Electrode Material for Supercapacitors", *Applied Surface Science*, vol. 273, pp. 237- 242, 2013.
- [18] M. Aghazadeh, A. A. MalekBarmi, H. M. Shiri & S. Sedaghat, "Cathodic Electrodeposition of $\text{Y}(\text{OH})_3$ and Y_2O_3 Nanostructures from Chloride Bath. Part II: Effect of the Bath Temperature on the Crystal Structure", *Composition and Morphology, Ceramics International*, vol. 39, no. 2, pp. 1045-1055, 2013.
- [19] M. Karppinen, H. Yamauchi, N. Imamura, J. Malm & K. Uusi-Esko, "Characterization of RMnO_3 (R = Sc, Y, Dy-Lu): High-Pressure Synthesized Metastable Perovskites and Their Hexagonal Precursor Phases", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, no. 3, pp.1029-1034, 2008.
- [20] K. Pourzare, Y. Mansourpanah, S. Farhadi, M. M. H. Sadrabadi, I. Frost & M. Ulbricht, "Improving the Efficiency of Nafion-Based Proton Exchange
- [1] I. A. Wani, S. Khatoun, A. Ganguly, J. Ahmed, A. K. Ganguli & T. Ahmad, "Silvernanoparticles: Large Scale Solvothermal Synthesis and Optical Properties", *Materials Research Bulletin*, vol. 45, no. 8, pp. 1033-103, 2010.
- [2] M. Torabi, S. H. Razavi & S. Sanjabi, "Electrochemical Evaluation of PbO Nanoparticles as Anode for Lithum Ion Batteries", *International Journal of Engineering*, vol. 24, no. 4, pp. 351- 355, 2011.
- [3] M. Bin Ahmad, J. J. Lim, K. Shameli, N. A. Ibrahim & M. Y. Tay, "Synthesis of Silver Nanoparticles in Chitosan, Gelatin and Chitosan/Gelatin Bionanocomposites by a Chemical Reducing Agent and Their Characterization", *Molecules*, vol. 16, no. 9, pp. 7237-7248, 2011.
- [4] J. T. Mefford, W. G. Hardin, S. Dai, K. P. Johnston & K. J. Stevenson, "Anion Charge Storage Through Oxygen Intercalation in LaMnO_3 Perovskite Pseudocapacitor Electrodes", *Nature Materials*, vol. 7, no. 13, pp. 726-732, 2014.
- [5] T. Hyodo, M. Hayashi, N. Miura & N. Yamazoe, "Catalytic Activities of Rare-Earth Manganites for Cathodic Reduction of Oxygen in Alkaline Solution", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 143, no. 11, pp. 266, 1996.
- [6] T. Mori, N. Kamegashira, K. Aoki, T. Shishido & T. Fukuda, "Crystal Growth and Crystal Structures of the LnMnO_3 Perovskites: Ln = Nd, Sm, Eu and Gd", *Materials Letter*, vol. 54, no. 2-3, pp. 238-243, 2002.
- [7] K. Uusi-Esko & Espoo, "Synthesis and Characterization of Ternary Manganese Oxides, Doctoral Dissertation", Aalto University publication series, 2011.
- [8] H. M. Shiri & A. Ehsani, "Electrochemical Synthesis of Sm_2O_3 Nanoparticles: Application in Conductive Polymer Composite Films for Supercapacitors", *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 505, pp. 940-946, 2017.
- [9] J. F. M. Ibrahima, A. E. Mergena, I. Sahina & H. S. Basheerb, "The Effect of Europium Doping on the Structural and Magnetic Properties of GdMnO_3 Multiferroic Ceramics", *Advanced Ceramics Progress*, vol. 3, no. 4, pp. 1-5, 2017.
- [10] Z. Rajaei, M. R. Mohammadi & A. Saatchi, "Synthesis of Nanocrystalline $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_3 \pm \delta$ by Sol-Gel Method", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, vol. 4, no.13, pp. 11-18, 2014.

[26] Y. T. Prabhu & K. V. Rao, "X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO", World Journal of Nano Science and Engineering, vol. 4, no. 1, pp. 21-28, 2014.

[۲۷] ا. ح. امامی، س. ک. حسینی و د. داودی، "تولید نانو پودر کامپوزیتی نیکل-کاربید وانادیم از مواد اولیه اکسیدی به روش مکانوشیمیایی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۲، شماره ۴، صفحه ۳۹-۲۹، ۱۳۹۷.

[۲۸] ا. نجفی، م. خوئینی و م. امانی، "سنتز و مشخصه‌یابی خواص نانوذرات مزومتخلخل سیلیکاتی توخالی با استفاده از قالب پلی استایرن". فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۴، شماره ۱، صفحه ۴۵-۵۴، ۱۳۹۹.

[۲۹] م. تحریری، م. مهدوی و ح. فرخ پور، "بررسی اثر پوشش دهی نانو استیل استونات منگنز بر روی مکانیسم تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات". فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۴، شماره ۲، صفحه ۶۷-۷۸، ۱۳۹۹.

۶- پی‌نوشت

- [1] Rare Earth Perovskite
- [2] Nanowire
- [3] Nanotubes
- [4] Nanorods
- [5] Doping
- [6] Chemical Vapor Deposition
- [7] Heat Treatment
- [8] Dislocation
- [9] Full Wide At Half Maximum
- [10] Error Function (NRF)
- [11] Hydrogen Bubbling
- [12] Uniform Deformation Model
- [13] Uniform Stress Deformation Model

Membranes Embedded with Magnetically Aligned Silica-Coated Co_3O_4 Nanoparticles", Solid State Ionics, vol. 351, pp. 115343, 2020.

[21] Y. H. Huang, H. Fjellvag, M. Karppinen, B. C. Hauback & H. J. B. Yamauchi, "Crystal and Magnetic Structure of the Orthorhombic Perovskite YbMnO_3 ", Chemistry Materials, vol. 18, no.8, pp. 2130-2134, 2006.

[22] A. M. Fathi Dehkharghani, M. R. Rahimpour & M. Zakeri, "Crystal Structure and Lattice Parameter Investigation of La_{3+} Substituted CeO_2 in $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ Synthesized by Solid-State Method", Advanced Ceramics Progress, vol. 6, no. 1, pp. 43-48, 2020.

[23] M. R. Dadfar, M. R. Rahimpour, M. R. Vaezia & A. Gholamzadeh, "Characterization and Phase Transformation of Spherical YSZ Powders Fabricated Via Air Plasma Spray Method", Advanced Ceramics Progress, vol. 2, no. 4, pp. 32-38, 2016.

[24] R. M. Chellab, & K. H. Harbbi, "The Correction of the Line Profiles for X-Ray Diffraction Peaks by Using Three Analysis Methods, Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability", AIP Conference Proceedings 2123, vol. 21, pp. 020044-1-020044-8, 2019.

[25] R. Yazdani Ra & A. H. Pakseresht, The Effect of Volume Percent of SiC Reinforcement Phase on the Morphology and Microstructure of Nano Aluminum Composite Powders Made by Mechanical Alloying", Journal of Advanced Materials and Technologies, vol. 83-86, pp. 764-770, 2010.