

بررسی اثر غلظت و پیرسازی بر رسوبدهی نانوپودر ایتریا

محمد خواجه لکزای*، رضا شجاع رضوی و سید مسعود برکت

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۴/۰۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۰۶/۰۲)

چکیده - روش رسوبدهی همواره یکی از روش‌های مهم در تهیه نانوپودرهای سرامیکی به‌شمار رفته است. در این پژوهش اثر متغیرهای غلظت و مدت زمان پیرسازی، که از مهمترین متغیرهای تأثیرگذار این روش است، بررسی شده است. نانو پودر اکسید ایترییم (ایتریا) به روش رسوبدهی تهیه شد. از میکرو پودر ایتریا به‌عنوان پیش ماده و از کربنات هیدروژن آمونیوم به‌عنوان عامل رسوب استفاده شد. در روش رسوبدهی ترکیب مورد نظر در چهار زمان ۳، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت پیرسازی شد. هم‌چنین سه غلظت ۰/۲۵، ۰/۵ و ۰/۷۵ مولار برای بررسی غلظت پیش ماده مورد استفاده، بررسی شد. فازهای تشکیل شده در این روش و رفتار گرمایی و اندازه ذرات، توسط پراش پرتو ایکس، تحلیل حرارتی گرمایی TG و DTA و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند. در هر دو مورد با بررسی زمان پیرسازی و یا غلظت میانگین، حالت بهینه تعیین شد. از تحلیل مشخصه یابی طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) نیز برای بررسی و تشخیص پیوندهای ترکیب‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد.

واژگان کلیدی: اکسید ایترییم، رسوبدهی، نانوپودر، غلظت، مدت زمان پیرسازی

Fabrication of Yttria Nanopowder by Precipitation Method Using Micro Meter Powder

M. Khajelakzay*, R. Shoja Razavi and S.M. Barekat

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

Abstract: *Precipitation has always been one of the important methods in the preparation of ceramic nanopowders. In this study, the most important parameters, ageing time and concentration parameters, have been studied. Yttrium oxide (Yttria) nanopowder was synthesized by precipitation method. Yttria micropowder and ammonium hydrogen carbonate were used as*

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.khajelakzay@gmail.com

precursor materials. The study involved aging time and concentration in four and three levels, respectively (3, 6, 12 and 24h for aging time and 0.25, 0.5 and 0.75 mol/L for concentration). Synthesized phases, thermal behavior and particle size were studied by X-ray diffraction pattern (XRD), thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Fourier transform infrared spectroscopy analysis (FTIR) was used for studying bonding before and after the heat treatment at 900, 1000 and 1100 °C.

Keywords: Yttrium oxide, Precipitation, Nanopowder, Concentration, Ageing time

۱- مقدمه

ایتريا مشهورترين تركيب ايتريم است و داراي دامنه وسيعي از کاربردهاست، که از آن جمله می‌توان به ابر رساناهای دما بالا و سرامیک‌های حالت جامد لیزر اشاره کرد. ایتريا داراي خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار مناسبی است و از این جمله می‌توان به نقطه ذوب بالاتر از ۲۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار بخار بسیار کم، شفافیت نوری در بازه گسترده‌ای از طول موج و مقاومت به خوردگی بالا اشاره نمود [۱].

در بسیاری از کاربردها و مخصوصاً استفاده از ایتريا در کاربردهای نوری، حذف کامل حفرات در نمونه‌های تف‌جوشی شده برای رسیدن به شفافیت بالا بسیار مهم است. بدین منظور می‌توان از دو روش بهره برد. یکی استفاده از افزودنی‌ها و رسیدن به حداکثر تراکم مدنظر [۲، ۳] و مورد دیگر استفاده از روش‌هایی هم‌چون پرس داغ و پرس ایزواستاتیک گرم که در حین مرحله تف‌جوشی فشار بالایی هم به نمونه وارد می‌شود [۴، ۵]. استفاده از روش‌های تف‌جوشی تحت فشار هرچند که روش موثری برای رسیدن به میزان شفافیت بالاست، اما هزینه بالایی را نیز در بر دارد. استفاده از افزودنی‌ها علاوه بر ایجاد شفافیت مورد نظر، نیاز به تجهیزات و هزینه‌های بالای تف‌جوشی تحت فشار را ندارد.

برای تولید پودر ایتريا با رویکرد کاربردهای نوری نیاز به تولید پودر ایتريا با اندازه ذرات با ریخت (مورفولوژی) کنترل شده است. به‌همین منظور با استفاده از روش رسوب‌دهی و با دو رویکرد توانسته‌اند این پودر را تولید کنند. در روش اول، ابتدا کربنات ایتريم رسوب داده شد و سپس این رسوب در مدت زمان بیش از ۶ ساعت پیرسازی شد [۶]. هرچند که

این روش توانست پودر ایتريا را با موفقیت تولید کند اما به‌علت مدت زمان پیرسازی بالا با محدودیت‌هایی مواجه شد. علاوه بر این، میزان pH محلول برای جلوگیری از کلوخه‌شدن ذرات رسوب، باید در کم‌تر از شش ننگه داشته شود و از طرف دیگر این مقدار pH از رسوب کامل کربنات ایتريم جلوگیری می‌کند. با استفاده از این روش حدود یک سوم از یون‌های ایتريا در محلول باقی می‌ماند و رسوب نمی‌کند. اما در روش دوم، هیدروکسید ایتريم رسوب می‌کند و در زیر دمای اتاق پیرسازی می‌شود که رسوب‌های حاصل بسیار به یک مجموعه از کارت‌ها شبیه است [۷]. از یون‌های سولفات نیز برای افزایش تف‌جوشی‌پذیری پودر ایتريا استفاده می‌شود. اکثر یون‌های سولفات دوپ شده درحین کلسیناسیون از پودر ایتريا جدا می‌شوند. این روش داراي مزایایی هم‌چون تولید بسیار بیش‌تر، بازدهی بالا و خلوص به نسبت بالا است.

بنابر این نیاز به پژوهش و بررسی انواع روش‌های سنتز به‌صرفه و پربازده است و زمینه برای مطالعات گسترده در این مبحث به‌صورت بالقوه وجود دارد. با بررسی‌های بیش‌تر می‌توان اطلاعات کامل‌تری از نانوپودر ایتريا به‌دست آورد که می‌تواند منجر به پیشرفت‌های چشم‌گیر در کاربردهای صنعتی شود.

۲- مواد مورد استفاده و روش پژوهش

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است. این مواد با خلوص بسیار بالا (۹۹.۹۹٪) از شرکت آلمانی مرک تهیه شدند.

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

ردیف	نام ماده	چگالی (g/cm ^۳)	جرم مولکولی (g/mol)	شرکت سازنده
۱	اکسید ایتريم با ابعاد میکرونی	۱٫۱	۳۸۳٫۰۱	Merck آلمان (۱۱۲۴۱۲)
۳	کربنات هیدروژن آمونیوم NH ₄ HCO ₃	۱٫۵۸۴	۷۹٫۰۶	Merck آلمان (۱۰۱۱۳۱)
۴	سولفات آمونیوم (NH ₄) ₂ SO ₄	۱٫۷۷	۱۳۲٫۱۴	Merck آلمان (۱۰۱۲۱۷)

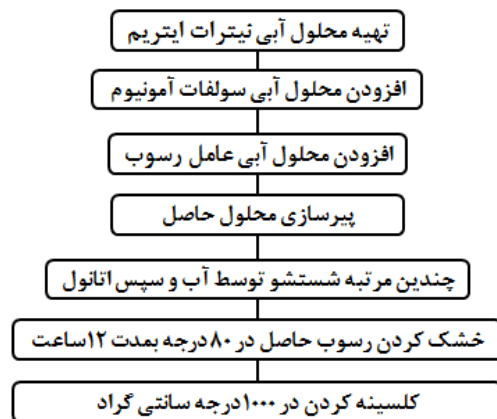
الگوهای پراش پرتو ایکس توسط دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) فیلیپس مدل CIII Rigaku D-Max با استفاده از پرتو نگاری (Cu-K α , $\lambda = 0.15406$ nm) فیلتر شده با Ni، با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۴۰ میلی آمپر، زاویه پراش 2θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه و نرخ روبش ۰٫۰۶ °/min، به منظور تشخیص ساختارهای کریستالی مختلف ایتريا، ثبت شد. فازشناسی الگوهای پراش سنجی پرتو ایکس توسط نرم افزار X'Pert HighScore انجام شد. تعیین اندازه کریستالیت ها معمولاً توسط رابطه شرر^۱ (رابطه ۱) انجام می شود. رابطه شرر، اندازه دانه بلوری را بر حسب پهنای پیک پراش اشعه X در نصف ارتفاع و سایر شرایط پراش می دهد [۸].

$$d = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

در این رابطه β پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم، بر حسب رادیان، K عدد ثابت بین ۰٫۶ تا ۱٫۲، λ طول موج پراش ایکس بر حسب نانومتر، d اندازه متوسط کریستالیت ها بر حسب نانومتر و θ زاویه تفرق پیک بر حسب درجه است. در این پژوهش از رابطه شرر اصلاح شده (رابطه ۲) به علت دقت بیش تر استفاده شد [۸].

$$\ln\beta = \ln(K\lambda/d) + \ln(1/\cos\theta) \quad (2)$$

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برای بررسی ریخت فازها با تشکیل تصاویر الکترون ثانویه^۲، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCAN (FESEM) و ZIESS به ترتیب با ولتاژهای تسریع کننده ۱۵ و ۲۰KV تهیه شد. از آن جا که پودرهای Y₂O₃ رسانایی الکتریکی ندارند، قبل از مشاهده در زیر میکروسکوپ، پوشش دهی طلا بر روی نمونه ها به وسیله دستگاه لایه گذاری انجام شد.



شکل ۱- روندنمای فرایند رسوب دهی مورد استفاده در این پژوهش

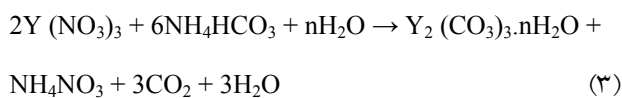
در ابتدا برای تهیه محلول نیترات ایتريم، مقدار مورد نیاز پودر Y₂O₃ با اندازه ذرات میکرونی، در اسید نیتریک حل شده، با افزودن آب مقطر به آن غلظت محلول به ۰٫۵ مولار رسید. در ادامه محلول سولفات آمونیوم (۰٫۱۸ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر) به محلول نیترات ایتريم اضافه شد. از محلول ۱/۵ مولار کربنات هیدروژن آمونیوم به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد. عامل رسوب به سرعت چهار میلی لیتر بر دقیقه به ترکیب اضافه شد. سپس محلول به مدت سه ساعت پیرسازی و پس از آن با عبور دادن از کاغذ صافی چهار مرتبه با آب مقطر و دو مرتبه با اتانول شسته شد. رسوب حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ °C خشک شد. پودر به دست آمده توسط هاون نرم و در دمای ۱۰۰۰ °C درجه سانتی گراد کلسینه شد. روندنمای فرایند رسوب دهی مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است. تولید نانوپودر Y₂O₃ شامل چهار مرحله تشکیل محلول، رسوب دهی و صاف کردن و کلسینه کردن است.

واکنش را تعیین کرد. البته این کار مستلزم آزمایش‌های پی‌آپی است. تحلیل TGA به‌طور پیوسته وزن نمونه را منعکس می‌کند و با استفاده از تحلیل گرمایی می‌توان دماهای مربوط به خروج آب و مواد عالی را تشخیص داد. با تحلیل DTA، حین افزایش دما، نوع واکنش انجام شده (گرماگیر یا گرمازا) در هر مرحله را با توجه به اختلاف دمای بین نمونه مجهول و نمونه استاندارد می‌توان مشخص کرد.

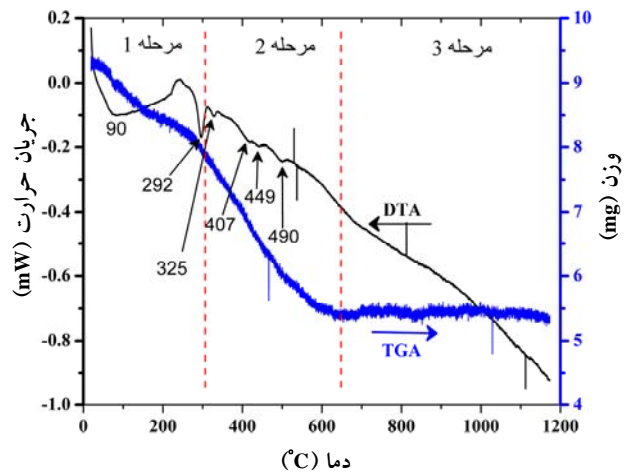
۳- نتایج و بحث

برای بررسی خواص گرمایی رسوبات به‌دست آمده از تحلیل هم‌زمان TG-DTA استفاده شده است، که نتایج آن در شکل ۲ آمده است. همان‌طور که نشان داده شده است، تغییرات وزنی از دمای 600°C به بعد دیده نمی‌شود، بنابراین تجزیه گرمایی کربنات به اکسید در حدود 600°C به اتمام رسیده است. این مطلب توسط بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس تایید می‌شود (شکل ۳). قله‌های گرماگیر پهن 90°C و 292°C به ترتیب به حذف آب جذب شده و مولکولی مربوط می‌شود. قله گرمازا نا محسوس 600°C به کریستاله شدن ایتریا منسوب می‌شود. مشخص شده که تجزیه گرمایی پیش‌ماده کربناتی و تشکیل ایتریا در حدود 700°C انجام می‌شود و همان‌طور که دیده می‌شود در دماهای بالاتر از 700°C تغییر وزن محسوسی مشاهده نمی‌شود [۶، ۹].

در صورتی که از نیترات ایتیریم و AHC استفاده شود، واکنش به‌صورت زیر خواهد بود [۱۰]:



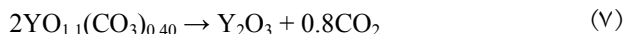
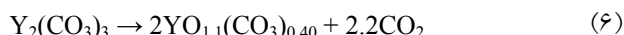
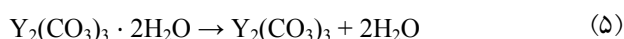
بنابراین برای تشکیل پیش‌ماده کربناتی، به شش مول AHC و دو مول نیترات ایتیریم نیاز است. ثابت بودن این نسبت (برابر با سه) بسیار حائز اهمیت است. برای تشکیل این پیش‌ماده نیاز است که pH هم کم‌تر از یک حد بحرانی باشد، که در غیر این صورت $Y(\text{OH})\text{CO}_3$ تشکیل می‌شود [۱۰]. تشکیل این پیش‌ماده هیدروکسیدی منجر به تشکیل ذرات با میزان کلوخه



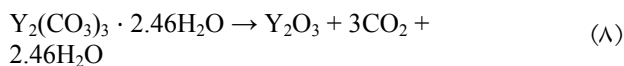
شکل ۲- نمودارهای مربوط به تحلیل گرمایی روش کربناتی

طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) به کمک دستگاه Jasco مدل 680-Plus در سل‌های KBr با دقت 4 cm^{-1} و در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ انجام گرفت. در فرایند جذب، فرکانس‌هایی از اشعه مادون قرمز که با فرکانس‌های ارتعاشی طبیعی مولکول مورد نظر تطبیق می‌کند، جذب خواهد شد. از آن‌جا که تمام پیوندهای موجود در مولکول قادر به جذب اشعه مادون قرمز نیستند، فقط آن پیوندهایی که دارای گشتاور دوقطبی هستند قادر به جذب هستند. ساده‌ترین انواع حرکت ارتعاشی، در مولکولی که در ناحیه مادون قرمز فعال است و یا به عبارتی موجب جذب اشعه مادون قرمز می‌شود، حرکات کششی و خمشی است. از طیف مادون قرمز می‌توان برای شناسایی گروه‌های عاملی مولکول‌ها استفاده کرد. در این روش میزان جذب برحسب عدد موجی رسم می‌شود و با مراجعه به جداول مربوطه که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف را نشان می‌دهند، طول موج یا عدد موج گروه‌ها و پیوندها شناسایی می‌شود.

تحلیل‌های جرمی گرمایی (TGA) و گرماسنجی افتراقی (DTA) به‌طور هم‌زمان توسط دستگاه Rheometric Scientific STA1500 در اتمسفر هوا و آهنگ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شدند. در روش TGA، وزن نمونه به‌طور مرتب با افزایش دما اندازه‌گیری می‌شود و می‌توان از این طریق تغییرات شکل گرفته در حین



و واکنش گرمایی کلی به صورت زیر است:



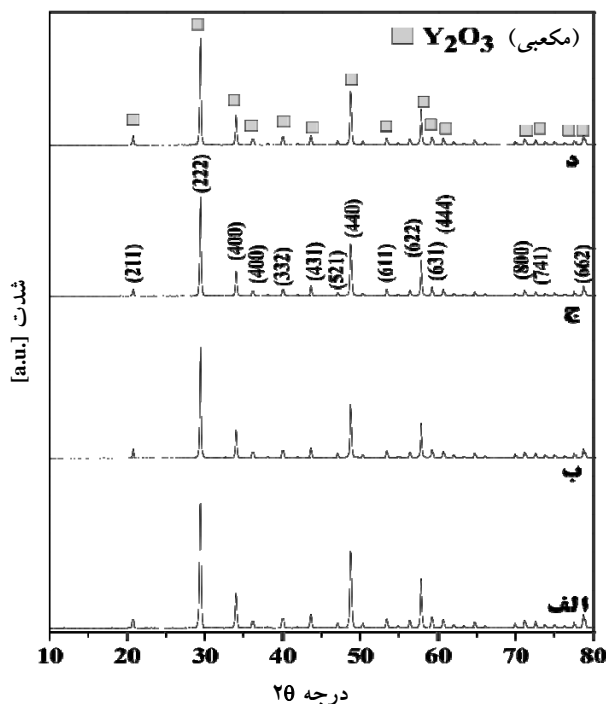
۳-۱- بررسی اثر زمان پیرسازی

بررسی اثر زمان پیرسازی بر روی اندازه کریستالیت‌ها و ذرات ریخت آنها به ترتیب توسط تحلیل‌های پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. در شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به پیرسازی در مدت زمان‌های ۳، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت نشان داده شده است. با توجه به شکل‌های الف تا د تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی خالص هستند. اندازه کریستالیت‌های به دست آمده از روش شرر اصلاح شده^۳ برای این چهار نمونه در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشخص است با افزایش مدت زمان پیرسازی اندازه کریستالیت افزایش یافته است.

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌های روش هیدروکسیدی که در زمان‌های متفاوت پیرسازی و سپس در $1100^\circ C$ کلسینه شده‌اند، نشان داده شده است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است با افزایش مدت زمان پیرسازی اندازه ذرات افزایش یافته است. از آنجایی که نمونه‌ها در $1100^\circ C$ کلسینه شده‌اند، ذرات به هم جوش خورده و ابعاد آنها از محدوده نانو خارج شده، کلوخه‌ها را به وجود آورده‌اند.

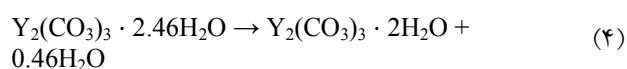
۳-۲- بررسی اثر غلظت محلول ایتريم

با افزایش غلظت محلول ایتريم از ۰/۲۵ تا ۰/۷۵ مولار تغییری در فازهای بلوری به دست آمده از الگوهای پراش اشعه ایکس دیده نشد. تمامی نمونه‌ها دارای تک‌فاز مکعبی ایتريم بودند و



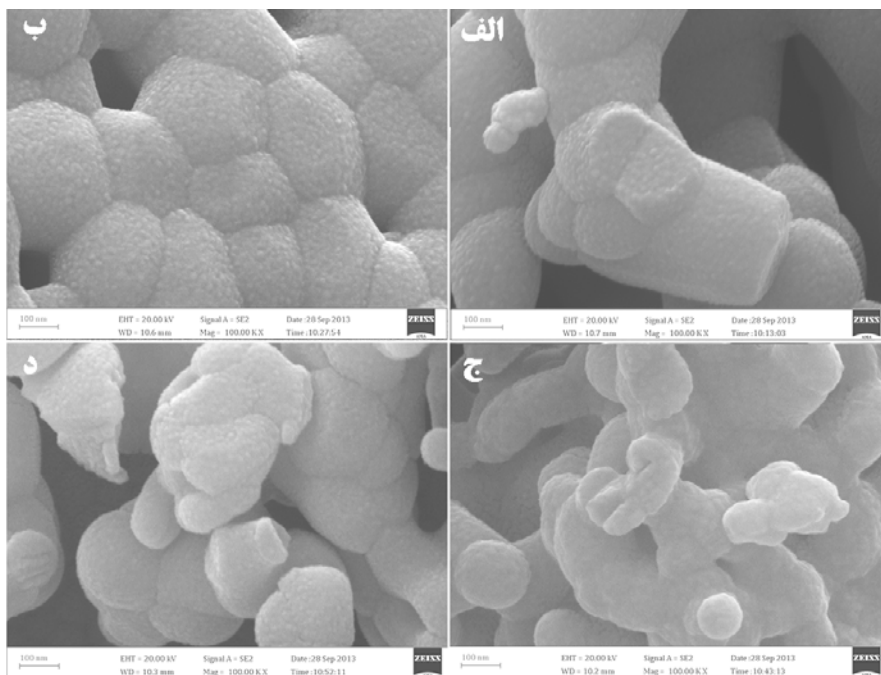
شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های روش هیدروکسیدی با زمان پیرسازی الف) ۳، ب) ۶، ج) ۱۲ و د) ۲۴ ساعت

بالا می‌شود و خواص نامطلوبی را در پودر ایجاد می‌کند. دما نیز باید ثابت نگه داشته شود تا آزمایش‌ها تکرارپذیر باشند، در این حالت دمای $70^\circ C$ از نظر سرعت‌های واکنش مناسب است. کاهش وزن در $700^\circ C$ با تشکیل فاز ایتريم مکعبی پایان یافت. وزن باقی‌مانده ۵۷/۶۵٪ از وزن ابتدایی است که به فرمول $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2.46H_2O$ در نمونه اولیه مربوط می‌شود. مقداری از آب موجود در کربنات ایتريم آبدار، $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ ، آب پیوندی است و n می‌تواند از ۲ تا ۳ تغییر کند. بر اساس طیف سنجی جرمی قله‌های ۳۲۵، ۴۰۷، ۴۴۹ و $490^\circ C$ ممکن است به تکمیل خروج CO_2 مربوط شود [۱۱، ۱۲]. وجود قله‌های پهن در نمودارهای گرمایی بر تمام نشدن تعدادی از مراحل تجزیه گرمایی میانی دلالت دارد. ترتیب تقریبی واکنش‌ها ممکن است به صورت زیر می‌باشد [۱۱، ۱۲]:



جدول ۲- اندازه کریستالیت‌های به دست آمده برای نمونه‌های با زمان‌های پیرسازی مختلف

مدت زمان پیرسازی [ساعت]	۳	۶	۱۲	۲۴
اندازه کریستالیت [نانومتر]	۳۴٫۲	۳۴٫۴۵	۳۷٫۳۵	۳۹٫۳۸



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی نمونه‌های روش هیدروکسیدی با زمان پیرسازی (الف) ۳، (ب) ۶، (ج) ۱۲ و (د) ۲۴ ساعت (شاخص اندازه تمامی اشکال ۱۰۰ nm است)

خود، اتصال بینشان از بین رفته است و دچار کلوخه شدن ضعیف شده‌اند. در نمونه حاصل از غلظت ۰/۷۵ مولار (شکل ۶-ج) اندازه ذرات افزایش یافته است.

مطالعات نشان داده است که برعکس اندازه ذرات، سرعت رسوب با غلظت ایتیریم تغییر نخواهد کرد. اندازه ذرات با افزایش غلظت ایتیریم، تا یک حد بحرانی کاهش خواهد یافت، و بیش تر از این حد، کلوخه‌هایی تشکیل می‌شود که برای خواص ماده مضر است [۱۳].

نکته مهم دیگر این بود که تصاویر نشان دادند که با افزایش غلظت محلول اثر عامل سطحی کاهش می‌یابد که البته منطقی هم هست، بدین صورت که کلوخه‌های بزرگ‌تر پایدارترند و کم‌تر تجزیه می‌شوند [۱۳]. میانگین اندازه ذرات به دست آمده

هیچ قله اضافی مبنی بر وجود فاز دیگری مشاهده نشد. اما اندازه کریستالیت‌های به دست آمده از روش شرر اصلاح شده، روند افزایشی هر چند ناچیزی را با افزایش غلظت محلول، از خود نشان دادند (درجه ۲۵ شکل ۵).

تصاویر میکروسکوپی الکترونی (شکل ۶) به دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت نمونه‌ها اندازه ذرات کاهش و سپس افزایش یافت. همان‌طور که در شکل ۶-الف نشان داده شده است، ذرات حاصل بسیار کروی هستند. پیوستگی و اتصال ضعیفی نیز در بین ذرات مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت تا ۰/۵ مولار (شکل شکل ۶-ب)، اندازه ذرات به ۲۸/۲۱ nm کاهش یافته و ذرات علاوه بر کروی بودن نسبی

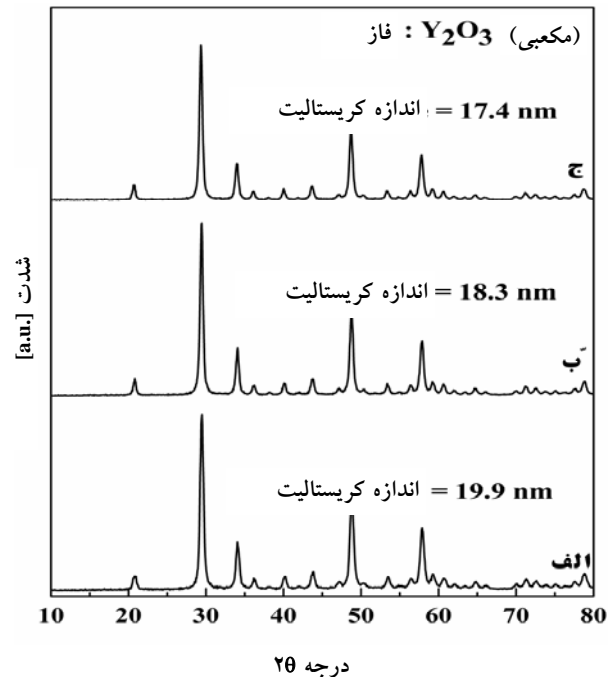
نیز با افزایش غلظت، روند افزایش داشت.

جدول ۱- منبع پیوندهای جذبی FTIR در نانوذرات ایتریا

مد ارتعاش	عدد موج [cm ⁻¹]	منبع
کشش Y-O ^۶	۷۰۰-۵۵۰	Y ₂ O ₃
کشش نامتقارن C-O	۱۶۳۰ و ۱۵۶۰	CO ₂ جذب شده توسط Y ₂ O ₃ از محیط
کشش O-H	۳۴۵۰-۳۴۰۰	H ₂ O جذب شده توسط Y ₂ O ₃ از محیط

غیرمتقارن C-O مربوط می‌شود. علاوه بر این قله‌های ۸۳۷ و ۷۵۵ cm⁻¹ نیز مشاهده شدند که به ناحیه کششی N-O از NO³⁻ مربوط می‌شود. همان‌طور که در شکل ۷-ج تا ۷-ه نشان داده شده است شدت‌های نسبی گروه‌های O-H، C-O و N-O با افزایش دمای کلسیناسیون کاهش می‌یابد. پس از کلسینه کردن در دماهای ۹۰۰ °C و بالاتر، قله‌های فرکانس پایین که به کشش پیوندهای N-O مربوط می‌شوند، به علت تجزیه و از بین رفتن پیوند، از بین می‌روند و قله در ۵۶۵ cm⁻¹ ظاهر می‌شود. این قله‌ها به ارتعاش‌های Y-O در ایتریا مکعبی مربوط می‌شود و به خوبی با پژوهش‌های قبلی هم‌خوانی دارد. اما قله‌های ۳۴۰۱ cm⁻¹ و قله‌های ناحیه ۱۱۲۰-۱۵۲۰ cm⁻¹ حتی بعد از کلسیناسیون در دمای ۱۱۰۰ °C نیز مشاهده شدند. وجود این پیوندها در دمای بالاتر توسط ریچارد^۴ و آکینک^۵ نیز گزارش شده است. این قله‌ها به جذب H₂O و CO₂ توسط پودر ایتریا و زیرلایه KBr مربوط می‌شود، که توسط پودرهای تجاری نیز تایید شده است. با افزایش دمای کلسیناسیون، از نمونه کلسینه‌نشده (ب) تا نمونه کلسینه شده در ۱۱۰۰ °C (ه) از شدت قله‌های ۱۳۸۷، ۱۵۲۴ و ۱۱۲۵ cm⁻¹ و همچنین قله‌های ۳۴۰۱ و ۱۶۳۰ cm⁻¹ کاسته شده است که به ترتیب به کاهش میزان جذب CO₂ و H₂O مربوط می‌شود.

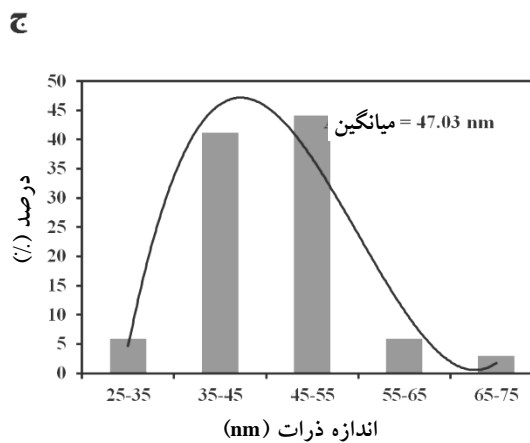
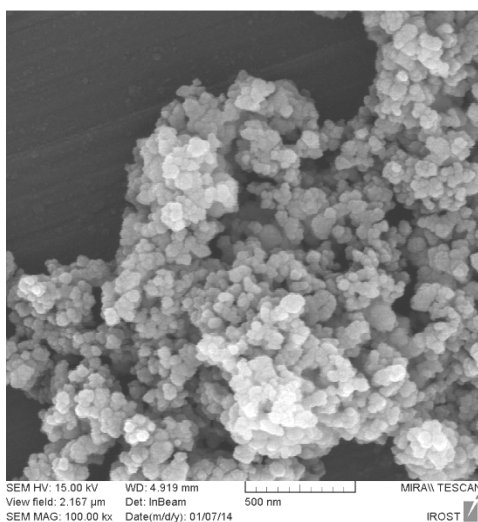
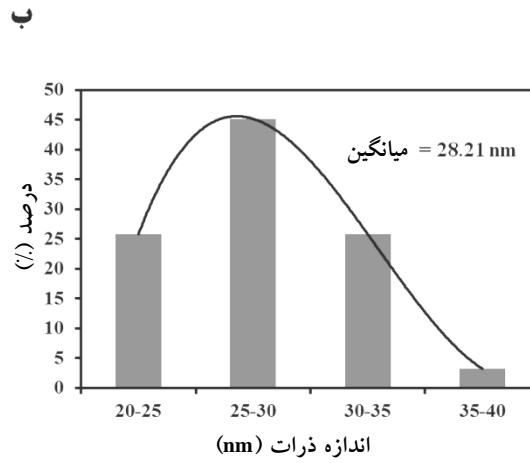
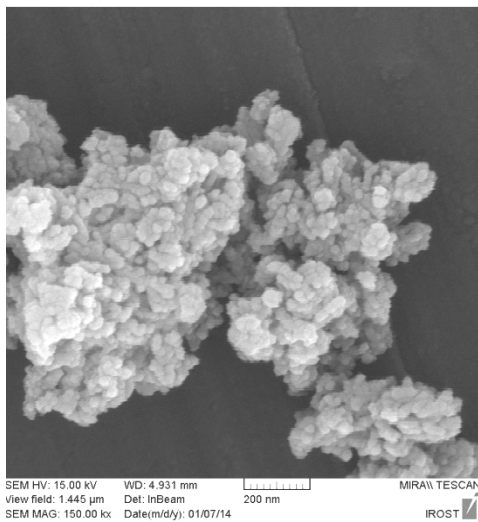
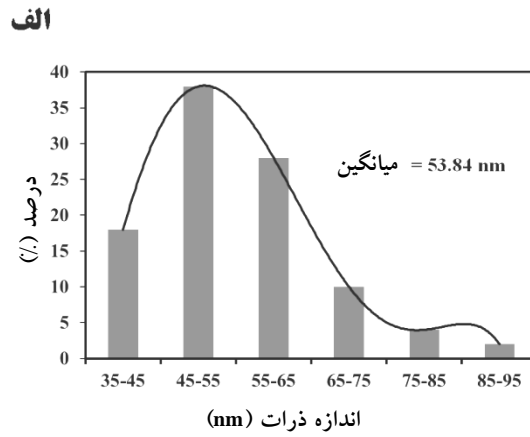
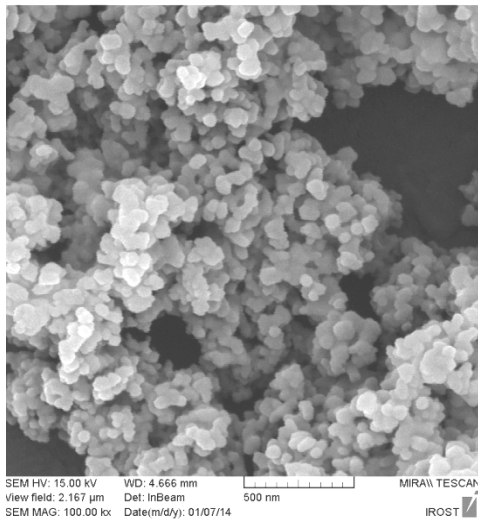
جدول ۳ منبع و پیوندهای جذبی طیف FTIR را به‌طور کلی، نشان می‌دهد. این طیف دارای سه ناحیه جذب کلی است. در ناحیه اول، قله‌های بین ۵۵۰ تا ۷۰۰ cm⁻¹ به فرکانس کششی پیوند Y-O مربوط می‌شود و این پیوند از ترکیب Y₂O₃ ناشی می‌شود. در دومین ناحیه، قله‌های حدود ۱۶۳۰ و



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های روش کربناتی با غلظت‌های الف (۰٫۷۵، ب) ۰٫۵ و ج) ۰٫۲۵ مولار

شکل ۷ طیف FTIR پیش‌ماده حاصل از رسوب را قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. شکل ۷- الف به KBr خالص استفاده شده در آزمایشگاه مربوط می‌شود. همان‌طور که مشخص است، قله‌هایی در ۱۳۸۷، ۱۵۲۴ و ۱۱۳۰ cm⁻¹ به ارتعاش‌های C-O همچنین قله ضعیفی در حدود ۳۴۱۰ cm⁻¹ دیده می‌شود که به پیوندهای O-H و آب جذب شده سطحی مربوط می‌شود. در شکل ۷- ب، قله‌های ۳۴۱۰ و ۱۶۳۰ cm⁻¹ از پیوندهای جذبی می‌تواند به ترتیب به ارتعاش‌های کششی OH و حضور آب جذب شده مربوط باشد. پیوندهای جذبی ۱۳۸۷، ۱۵۲۴ و ۱۱۲۵ cm⁻¹ به ارتعاش‌های کششی و خمشی

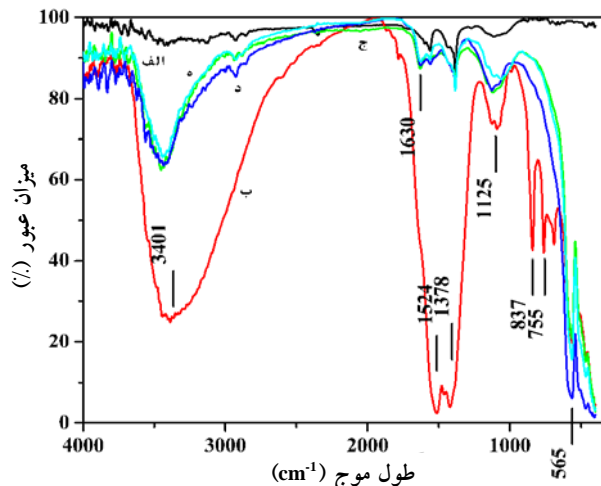
1560 cm^{-1} به کشش نامتقارن پیوند C-O مربوط می‌شود که می‌تواند به علت جذب CO_2 از محیط یا حتی وجود گروه C-O



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های روش کربناتی کلسینه شده در 800°C با غلظت‌های الف) ۰٫۲۵، ب) ۰٫۵ و ج) ۰٫۷۵ مولار

شده، با غلظت محلول ۵/۰ مولار، زمان پیرسازی ۳ ساعت و در دمای کلسیناسیون 1000°C به دست آمد. نمونه بهینه دارای متوسط اندازه ذرات ۴۸ نانومتر و با ریخت نزدیک به کروی و توزیع یکنواخت با فاز مکعبی است. از آنجایی که پودر مورد نظر در آینده برای تفجوشی نمونه‌های ایتريایی مد نظر است، این پودر به عنوان حالت بهینه در نظر گرفته شد.

نانوپودر ایترييا به روش رسوب‌دهی کربناتی، با غلظت محلول ۵/۰ مولار، زمان پیرسازی ۳ ساعت و در دمای کلسیناسیون 1000°C تهیه شد. این نانو پودر از خواص مطلوب ریزساختاری، ساختاری و گرمایی برخوردار است. آزمون بررسی ریخت‌شناسی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که نانوذرات ایترييا، با متوسط اندازه ذرات ۴۸ نانومتر و مورفولوژی شبه کروی و با توزیع یکنواخت تشکیل شده است. بررسی ساختار کریستالی نانوپودر ایترييا به کمک پراش پرتوی ایکس نشان داد که فاز تشکیل شده، مکعبی است. تحلیل گرمایی TGA و DTA روی نمونه‌ها نشان داد که از دمای 700°C ساختار مکعبی ایترييا تشکیل شده است و بعد از این دما تغییرات وزنی مشاهده نشد. تحلیل FT-IR مربوط به نمونه‌های تهیه شده نشان‌دهنده پیوند مشخص Y-O است. علاوه بر این، قله‌های موجود پیوندهای C-O و H-O که به جذب سطحی نسبت داده می‌شوند، مشخص شدند.



شکل ۷- طیف FT-IR الف) KBr خالص مورد استفاده، ب) رسوب حاصل و پودرهای کلسینه‌شده در دماهای ج) ۹۰۰، د) ۱۰۰۰ و ه) 1100°C

در پیش‌ماده، باشد. در ناحیه سوم، قله‌هایی بین 3400 و 3450cm^{-1} دیده می‌شود که به علت ارتعاش‌های O-H مولکول‌های آب است. این قله‌ها به علت جذب رطوبت از هر دو محل محیط توسط نانو ذرات یا از قرص KBr استفاده شده به عنوان نمونه مرجع استاندارد است [۱۴].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوپودر ایترييا مکعبی به روش رسوب‌دهی ساخته شد. با توجه به ارزیابی‌های ریزساختاری، ساختاری و گرمایی که روی نمونه‌ها انجام شد، در نهایت نمونه بهینه تولید

واژه‌نامه

- | | | |
|-----------------------|-----------------------------|---------------|
| 1. Scherrer | 3. modified Scherrer method | 5. Akinc |
| 2. secondary electron | 4 Richard | 6. stratching |

مراجع

- Anderson, R.C., *Refractory Materials*, New York, 1970.
- Johnson, W. and Coble, R., "A Test of the Second-Phase and Impurity-Segregation Models for MgO-Enhanced Densification of Sintered Alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 61, pp. 110-114, 1978.
- Ikegami, T., Kobayashi, M., Moriyooshii, Y., Shirasaki, S.I. and Suzuki, H., "Characterization of Sintered MgO Compacts with Fluorine", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 63, pp. 640-643, 1980.
- Rice, R.W., *Fabrication of Dense MgO*, DTIC Document, 1971.

5. Haertling, G.H., "Hot-Pressed Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Ceramics for Electro-Optical Applications", *Ceramic Bulletin*, Vol. 49, pp. 564-567, 1970.
6. Saito, N., Matsuda, S.I. and Ikegami, T., "Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 81, pp. 2023-2028, 1998.
7. Ikegami, T., Mori, T., Yajima, Y., Takenouchi, S., Misawa, T. and Moriyoshi, Y., "Fabrication of Transparent yttria Ceramics through the Synthesis of Yttrium Hydroxide at Low Temperature and Doping by Sulfate Ions", *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, Vol. 107, pp. 297-299, 1999.
8. Monshi, A., Foroughi, M.R. and Monshi, M.R., "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", *World Journal of Nano Science and Engineering*, Vol. 2, pp. 154-160, 2012.
9. Gong, H., Tang, D.Y., Huang, H., Zhang, T.S. and Ma, J., "Effect of Grain Size on the Sinterability of Yttria Nanopowders Synthesized by Carbonate-Precipitation Process", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, pp. 423-426, 2008.
10. Huang, Z., Sun, X., Xiu, Z., Chen, S. and Tsai, C.T., "Precipitation Synthesis and Sintering of Yttria Nanopowders", *Materials Letters*, Vol. 58, pp. 2137-2142, 2004.
11. Fedorov, P.P. and Il'in N.V., "Yttrium Carbonate Thermolysis", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 57, pp. 237-241, 2012.
12. Fedorov, P., Tkachenko, E., Kuznetsov, S., Voronov, V., Osiko, V., Samarina, K., Batyrev, N., Gontar, I. and Ivanov, V., "Yttrium Oxide Nanopowders from Carbonate Precursors", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 55, pp. 821-827, 2010.
13. Munoz, R., "Co-Precipitation of Y_2O_3 Powder", MSc Thesis, KTH, Stockholm, 2011 .
14. Kottaisamy, M., Jeyakumar, D., Jagannathan, R. and Mohan, R.M., "Yttrium Oxide:Eu³⁺ Red Phosphor by Self-Propagating High Temperature Synthesis", *Materials Research Bulletin*, Vol. 31, pp. 1013-1020, 1996.