

سنتز پروسکایت نانو بلورین $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ به روش سل-ژل

زهرا رجایی^۱، محمدرضا محمدی^{۲*}، احمد ساعتچی^۳

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، آزادی، تهران، ایران

^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۹/۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۳/۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۳/۱۰

چکیده هدف از پژوهش حاضر، سنتز نانو ذرات تیتانات استرانسیم دوپ شده با ۷ درصد ایتیریم ($\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$) به عنوان ماده آندی جدید در پیل سوختی اکسید جامد می باشد. نانو ذرات با ترکیب غیراستوکیومتری $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ به روش سل-ژل سنتز گردید. از آنالیز حرارتی (TG-DTA) برای تعیین محدوده دمایی مناسب برای تکلیس، جهت شناسایی فازی، ویژگی های ریز ساختاری و اندازه ذرات از آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بهره گرفته شد. از روش دبی-شرر و شرر اصلاح شده نیز جهت تعیین اندازه بلورک های Y-SrTiO_3 استفاده شد. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس حضور تمام پیک های مربوط به ساختار SrTiO_3 در نمونه ها تایید کرد. همچنین با استفاده از داده های پراش پرتو ایکس و با استفاده از معادله شرر، اندازه بلورک ها 25 ± 4 نانومتر به دست آمد. محاسبه پارامترهای شبکه، نشان داد که با ورود ایتیریم به داخل ساختار تیتانات استرانسیم، پارامتر شبکه کاهش می یابد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، مورفولوژی مکعبی را برای نانو ذرات تیتانات استرانسیم دوپ شده با ایتیریم نشان داد. همچنین با بررسی های انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری، اندازه ذرات تیتانیا 5 ± 34 نانومتر تعیین شد. با توجه به نتایج بدست آمده می توان گفت به کمک روش سل-ژل به نانو ذرات تیتانات استرانسیم دوپ شده با ایتیریم با ترکیب و ساختار مناسب برای ماده آند پیل های سوختی اکسید جامد دست یافت.

کلمات کلیدی: تیتانات استرانسیم، دوپ ایتیریم، سل-ژل، نانو ذرات، پیل سوختی اکسید جامد.

Synthesis of nanocrystalline $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ by sol-gel method

Z. Rajaei¹, M.R. Mohammadi^{2*} and A. Saatchi³

¹Department of Materials Engineering, Islamic Azad University Najafabad, Isfahan, Iran

²Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Azadi Street, Tehran, Iran

³Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Abstract The aim of this study is synthesis of 7 % yttrium-doped strontium titanat ($\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$) as a new anodic material for solid oxide fuel cell. The nanoparticles with nonstoichiometric composition of $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ were synthesized by sol-gel method. X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques were used for characterization of phase composition, microstructure and particle size. Moreover, thermal analysis (TG-DTA) was used for determining proper temperature range of calcination.

The Debye-Scherer and modified Scherer equations were employed to calculate the crystallite size of Y-SrTiO₃. XRD results confirmed that crystalline SrTiO₃ and Y-doped SrTiO₃ compounds were formed with crystallite size of 25±4 nm. The lattice parameter of SrTiO₃ was reduced by introducing yttrium into its structure. SEM micrographs showed cubic morphology for Y-doped SrTiO₃ compound. The sol-gel method is capable for synthesis of Y-doped SrTiO₃ with desired composition and microstructure and can be used for anode material of solid oxide fuel cells.

Keywords: Strontium titanate, Yttrium dopant, sol-gel, nanoparticles, solid oxide fuel cell.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد

تلفن: -، دورنگار: -، پیام نگار: z.rajaee84@yahoo.com

۱- مقدمه

سوخت‌های فسیلی منابع انرژی روبه زوالی هستند که جامعه‌ی رو به توسعه‌ی انسانی را در آینده‌ای نه چندان دور دچار کمبود سوخت می‌سازند [۱]. به علت تجدید ناپذیر بودن سوخت‌های فسیلی، انتخاب منابع جایگزین مناسب و ارزان قیمت برای سوخت‌های فسیلی ضروری است. یکی از این منابع مناسب جایگزین پیل‌های سوختی می‌باشند که از میان آن‌ها پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی اکسید جامد^۱ (SOFCs) از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۲].

پیل‌های سوختی اکسید جامد ابزارهای الکتروشیمیایی حالت جامدی هستند که انرژی شیمیایی حاصل از سوخت‌های گازی را به طور مستقیم، با راندمان بالا و آلودگی زیست محیطی کم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. و به عنوان یک منبع انرژی پاک به کار می‌روند [۲].

پیل سوختی اکسید جامد از سه بخش اصلی شامل آند، کاتد و الکترولیت تشکیل شده است. آند قسمتی از SOFC است که به عنوان جایگاهی برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی سوخت عمل می‌کند و الکترون از آن آزاد می‌شود. بنابراین عملکرد پیل سوختی بسیار به خصوصیات آند وابسته می‌باشد [۳]. پر کاربردترین مواد آندی سرمت Ni-YSZ (نیکل-زیرکونیا پایدار شده با ایتریا) می‌باشد که خواص خوبی چون هدایت الکتریکی بالا، عملکرد الکتروشیمیایی خوب و سازگاری با الکترولیت YSZ را دارا می‌باشد. هر چند سرمت Ni-YSZ یک ماده آندی کامل می‌باشد، اما بعضی از معایب این ترکیب مانند رسوب کربن، مسمومیت در برابر سولفور، آگلومره شدن نیکل پس از فعالیت طولانی مدت، ناپایداری در برابر سیکل اکسایش-کاهش، منجر به تولید مواد آندی اکسیدی تک فازی گردید [۴].

بسیاری از اکسیدهای مفید استفاده شده به عنوان آندهای پیل سوختی اکسید جامد دارای ساختار پروسکایت^۳ می‌باشند، که تیتانات استرانسیم مهم‌ترین عضو این گروه از اکسیدها می‌باشد. در سال‌های اخیر تیتانات استرانسیم دوپ شده با ایتریم^۴ به دلیل هدایت الکتریکی بالا و انبساط حرارتی

نزدیک به الکترولیت YSZ مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۵ و ۶].

پودرهای Y-SrTiO_3 بر اساس دو روش سنتی واکنش حالت جامد^۵ (SSR) و روش پچینی^۶ سنتز می‌شوند. هنگامی که پلی کریستال Y-SrTiO_3 به روش SSR سنتز می‌شود، مواد خام (شامل پودرهای SrCO_3 ، TiO_2 و Y_2O_3) بایستی در دمای بالا (در حدود 1400°C) تکلیس شده و آسیاب کاری شوند. روش دیگر (روش پچینی) یک روش ساده برای آماده سازی پودرهای اکسیدهای فلزی است که با استفاده از آغازگرهای پلیمری از نمک‌های فلزات، اتیلن گلیکول و اسید سیتریک و با عملیات حرارتی در دمای پایین، اکسید فلزی مورد نظر ایجاد می‌شود. در این روش می‌توان پودری با مورفولوژی یکنواخت در دما و زمان کمتری نسبت به روش SSR سنتز کرد [۷]. پودرهایی که برای تولید سرامیک‌های همگن استفاده می‌شوند باید ریز و با کیفیت بالا باشند. تا ضمن انجام بهتر عملیات تف جوشی، ریز ساختار یکنواخت‌تری را ممکن سازند. به دلیل برخی مشکلات ترکیبات حاصل از واکنش‌های حالت جامد، مانند تولید اندازه دانه‌های بزرگ با مورفولوژی کنترل نشده و بی‌نظم و ترکیب آن‌ها در طول فرآیند تکلیس کردن، روش‌های شیمیایی گسترش پیدا کرده اند. روش سل-ژل به خاطر سادگی، هزینه کم، کنترل خوب ترکیب، همگنی بالا در سطح مولکولی و دمای کریستاله کردن پایین و از اهمیت بیشتری برخوردار است [۸].

۲- روش تحقیق

از آن جایی که حلالیت ایتریم در تیتانات استرانسیم با فرمول $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ، ۸ درصد اتمی گزارش شده است [۹]، نانو ذرات تیتانات استرانسیم دوپ شده با ۷ درصد ایتریم (SYT-7) با ترکیب اسمی غیر استوکیومتری $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ به روش سل-ژل سنتز شد. در این تحقیق سل TiO_2 با غلظت ۰/۴ مولار تهیه شده از قبل مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش تهیه این سل در مرجع [۱۰] ارائه شده است.

جهت سنتز (YST-7) $\text{Sr}_{0.925}\text{Y}_{0.05}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ پیش‌سازهای کلرید استرانسیم با خلوص ۹۹/۹۹٪ (SrCl_2 , Aldrich, UK)،

^۱ Solid Oxide Fuel Cell^۲ Yttrium-Stabilized-Zirconia^۳ perovskite^۴ Y-doped-SrTiO₃^۵ Solid State Reaction^۶ Pechini

در این رابطه، d اندازه بلورک کریستال، β طول بیشینه در نصف ارتفاع (رادیان) و θ زاویه بر حسب درجه می‌باشد. همچنین اندازه بلورک‌های SYT-7 از روش نوین شرر اصلاح شده هم محاسبه شد [۱۲]. در این روش از رابطه شرر لگاریتم طبیعی (\ln) گرفته می‌شود:

$$\beta = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \Rightarrow \ln \beta = \ln \frac{k\lambda}{L} + \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{معادله ۲})$$

اکنون با رسم نمودار تغییرات $\ln \beta$ برحسب $\theta \ln(1/\cos)$ و با استفاده از روش کمترین مربعات خطا، عرض از مبدا به دست می‌آید که با قرار دادن در رابطه، اندازه بلورک را برحسب نانومتر می‌توان محاسبه نمود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی (TG-DSC)

به منظور تعیین دمای تکلیس مناسب جهت رسیدن به فاز خالص $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ و بررسی واکنش‌های انجام شده در نمونه با تغییرات دما، از نمونه SYT-7 آنالیز حرارتی گرفته شد که در شکل (۱) نشان داده شده است. در منحنی DSC، اولین پیک گرماگیر ظاهر شده در دمای ۷۳ درجه سانتی‌گراد مربوط به تبخیر آب‌های جذبی موجود در تخلخل‌هاست و پیک گرماگیر دومی در دمای ۱۴۸ درجه سانتی‌گراد مربوط به حذف آب ساختاری است که در واقع می‌توان گفت در محدوده دمایی ۱۴۸-۷۳ درجه سانتی‌گراد یک فرآیند دهیدراتاسیون گرماگیر اتفاق افتاده است. این پدیده در منحنی TG کاهش وزن ۱۰ درصدی را نشان می‌دهد و کاهش وزن در محدوده دمایی ۱۴۸ تا ۷۸۹ درجه سانتی‌گراد مربوطه به کاهش وزن ناشی از هیدروکسیل زدایی و از بین رفتن ترکیبات معدنی NO_3^- و Cl^- و واکنش SrCl_2 با H_2O و تشکیل SrO را می‌توان نسبت داد. پیک گرمازا در این محدوده دمایی که در منحنی DSC به خوبی مشاهده می‌شود. پیک گرماگیر بعدی در محدوده دمایی ۷۷۹ تا ۹۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و نشان دهنده واکنش SrO با TiO_2 بوده و منجر به تشکیل SrTiO_3 می‌گردد. در منحنی TG در همین محدوده دمایی کاهش وزنی ۱۳/۱۹ درصدی را نشان می‌دهد. بعد از دمای ۹۳۰ تا ۱۱۱۰ درجه سانتی‌گراد هیچ کاهش

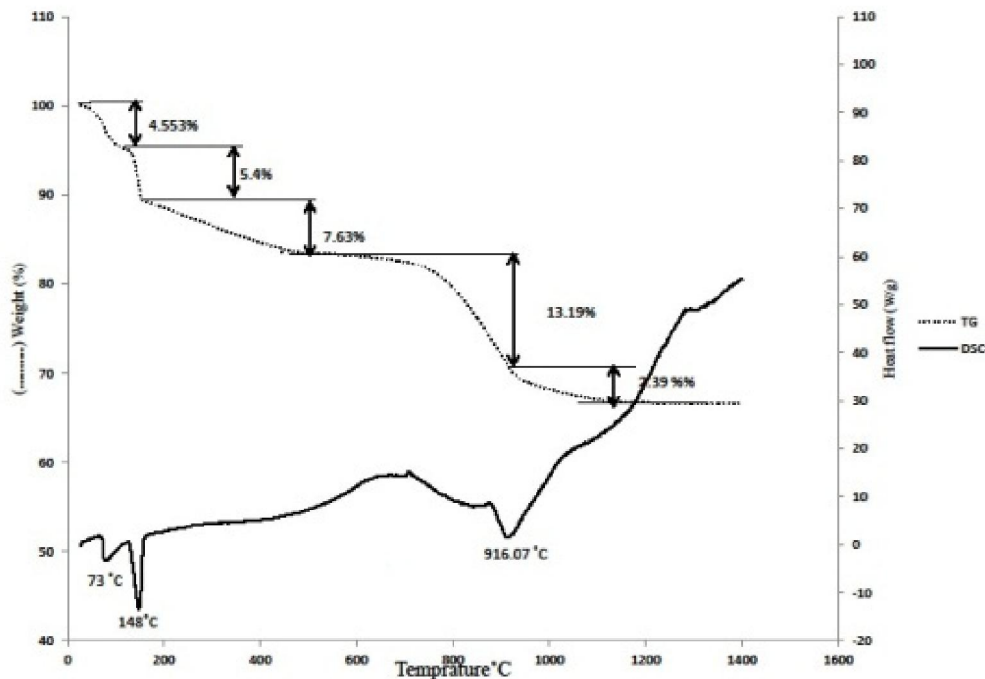
نیترا ایتیریم تتراهیدرات با خلوص ۹۹/۹۹٪ TiO_2 ۰/۴ مولار و آب $(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Aldrich, UK})$ دوبار تقطیر به عنوان محیط متفرق کننده مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا مقدار مشخصی از کلرید استرانسیم در آب حل شده و سپس مقدار ۷ درصد اتمی نیترا ایتیریم به محلول کلرید استرانسیم اضافه گردید. محلول حاصل به صورت قطره قطره به سل TiO_2 اضافه شد. سل همچنان پایدار بوده و هیچ گونه ژل شدن در فرایند ایجاد نشد. پودر $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ با خشک کردن سل در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ ساعت تهیه شد. سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر هوا تکلیس شده و پس از آن به کمک آسیاب دستی به ذرات بسیار ریز شکسته شد.

جهت بررسی رفتار حرارتی ماده و تعیین خروج مواد از نمونه‌ی پودری SYT-7 تولید شد از آنالیز حرارتی همزمان (TG-DSC)، مدل (SDTQ600) استفاده شد. این آزمون برای نمونه در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۴۰۰ سانتی‌گراد با سرعت گرم کردن $5^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا انجام شد. بررسی ساختار فازی نانو ذرات سنتز شده توسط آزمون پراش پرتو ایکس مدل Inel (Equinox 3000) انجام شد. الگوهای پراش با استفاده از لامپ $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ، در محدوده زاویه $2\theta = 20$ تا $2\theta = 180$ ، و با اندازه گام 0.05° به دست آمد. از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ساخت شرکت Philips، مدل CM-FEG ۱۲۰ با طول موج 0.037 \AA آنگستروم و ولتاژ 250 kV و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت مطالعه مورفولوژی و تخمین اندازه ذرات پودر تولیدی استفاده شد. به کمک تصاویر بدست آمده و با استفاده از نرم افزار Image Tools، اندازه ذرات محاسبه گردید.

اندازه بلورک‌های نانو پودر Y-SrTiO_3 با توجه به اطلاعات مربوط به پراش پرتو ایکس (XRD) و با استفاده از رابطه دبای-شرر محاسبه گردید [۱۱].

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{معادله ۱})$$

وزنی وجود ندارد و این نشان‌دهنده آخرین دمای تکلیس برای حذف کامل ترکیبات معدنی می‌باشد.



شکل ۱. منحنی‌های TG و DSC پودر SYT-7 با سرعت اسکن ۵ °C/min و در هوا.

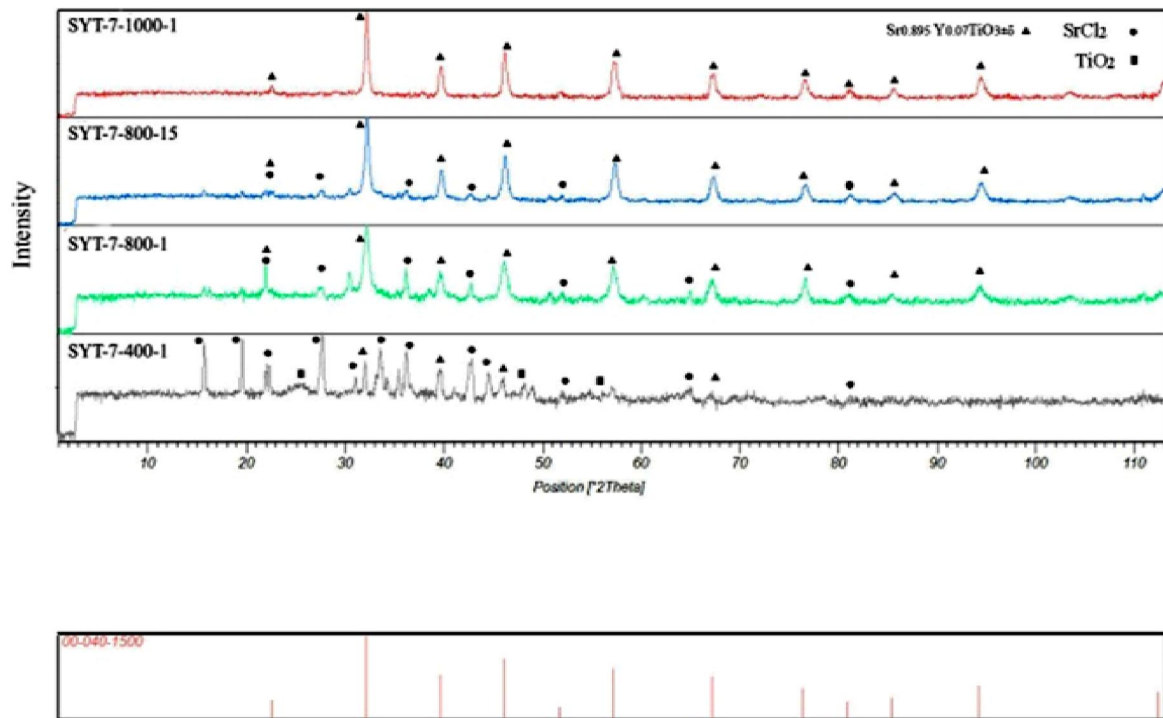
گزارش شود. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس در شکل (۲) نشان داده شده است.

با توجه به نتایج حاصل از آنالیز حرارتی TG-DSC و طیف XRD مربوط به نمونه SYT-7 که در شکل (۲) نشان داده شده است، بهترین دما و زمان تکلیس، دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان یک ساعت انتخاب شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این دما فقط فاز $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ تشکیل شده است و فاز ثانویه دیگری وجود ندارد. این نمونه با ساختار پروسکایت با شماره کارت JCPDS، ۱۵۰۰-۰۴۰-۰۰ همخوانی نزدیکی دارد. پیک اصلی در زاویه $32/22^\circ$ درجه و متعلق به صفحه (۱۱۰) یون Ti^{4+} ، $74/5$ پیکومتر و شعاع یون Sr^{2+} ، 118 پیکومتر [۱۳]، این احتمال وجود دارد که یون‌های Y^{3+} جایگزین Sr^{2+} در شبکه پروسکایت تیتانات استرانشیم شده باشند. در اثر این جایگزینی، پارامتر شبکه کاهش یافته و شبکه فشرده می‌شود. این مطلب با جابجایی زوایای پراش به زوایای بالاتر تأیید می‌شود.

۳-۲- ارزیابی ساختاری (XRD)

به منظور بدست آوردن مناسب‌ترین دمای انجام تکلیس پودر SYT-7، سه دمای ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب گردید. لازم به ذکر است که زمان انجام فرایند تکلیس پارامتر مهم بعد از تعیین دمای تکلیس می‌باشد. همچنین برای بدست آوردن مناسب‌ترین زمان تکلیس پودر، در هر یک از دماهای فوق به مدت یک ساعت و یک نمونه در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت در اتمسفر هوا تکلیس شد، تا با انجام مطالعات پراش پرتو ایکس بهترین دما و زمان تکلیس است در صورتی که پیک اصلی می‌بایست مربوط به زاویه $32/07^\circ$ و صفحه (۱۱۰) باشد. همچنین پارامتر شبکه حاصل از رابطه براگ مربوط به پیک اصلی $a=391 \text{ \AA}$ و پارامتر شبکه کارت JCPDS، $a=391 \text{ \AA}$ بدست آمده است. با توجه به داده‌های جدول شانن^۱ (شعاع یون Y^{3+} ، ۱۰۹ پیکومتر، شعاع

1. Shannon



شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس پودر SYT-7 در دما و زمان مختلف

صفحات (۲۱۱)، (۲۱۰)، (۲۰۰)، (۱۱۱)، (۱۱۰)، (۱۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، ۲۸ نانومتر به دست آمد. در مرحله‌ی بعد، اندازه بلورک‌های SYT-7 از روش نوین اندازه‌گیری کریستال‌های نانو ذره (روش شرر اصلاح شده) هم محاسبه شد. طبق رابطه (۲) اکنون با رسم نمودار تغییرات $\text{Ln}\beta$ بر حسب $\text{Ln}\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ و با استفاده از کمترین مربعات خطا، عرض از مبدأ ترسیم شده مقابل $\text{Ln}\left(\frac{k\lambda}{1}\right)$ به دست می‌آید. نتیجه در شکل (۳) نشان داده شده است.

جدول ۱. اندازه کریستالیت به دست آمده ترکیبات SYT-7 با استفاده از نتایج پراش

پرتو ایکس

اندازه کریستالیت (nm)	روش اندازه‌گیری
۲۸±۶	شرر
۲۵±۴	شرر اصلاح شده

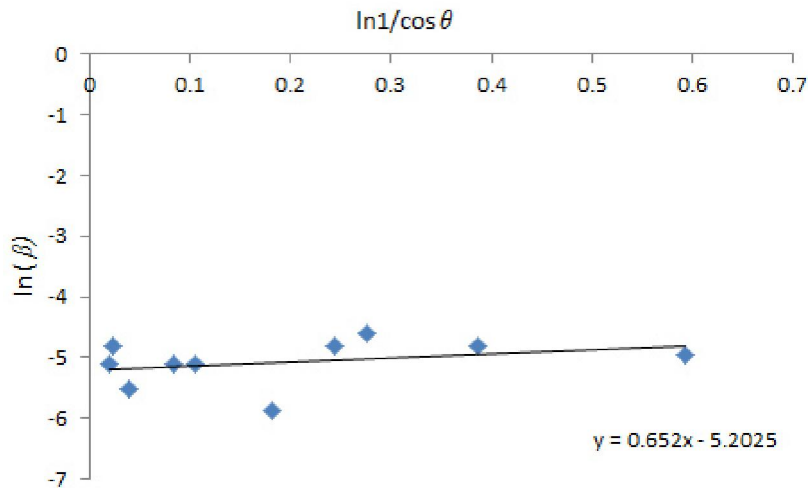
پس از انجام محاسبات بر روی نتایج آنالیز فازی پودر SYT-7 تکلیس شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، عرض از مبدأ عدد $-۵/۲۰$ به دست آمد. لذا با توجه به اینکه عرض از مبدأ برابر $-۵/۲۰$ ، $\lambda=۱/۵۴۰۶$ و $k=۰/۸۹$ می‌باشد، اندازه بلورک SYT-7

بررسی‌های فازی نشان داد که در تمامی نمونه‌ها تنها فاز مشاهده شده در الگوهای پراش، فاز تیتانات استرانسیم می‌باشد که با الگوی استاندارد ۱۵۰۰-۰۴-۰۰ و نیز شدت‌های الگوی استاندارد تطابق خوبی دارد و ساختار در همهی نمونه‌ها پروسکایت می‌باشد. همچنین اثری از فاز روتایل (TiO_2) و فاز پیروکلرو ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) به عنوان فاز ثانویه دیده نشد. علت این امر این است که دو فاز روتایل با پیش ماده استرانسیم واکنش داده و فاز $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3.48}$ تشکیل شده است. همچنین بدلیل مقدار ناچیز پیش ماده ایتريم، فاز پیروکلرو ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) تشکیل نشده است. در حالی که در تحقیقات دیگر برای تیتانات استرانسیم دوپ شده با ۷ درصد مولی ایتريم، در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد فاز $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ به صورت ناخالصی در شبکه تشکیل شده است [۵ و ۹]. ما^۱ و همکارانش علاوه بر فاز فرعی $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ناخالصی TiO_2 را برای ترکیبات مختلف گزارش کردند [۵].

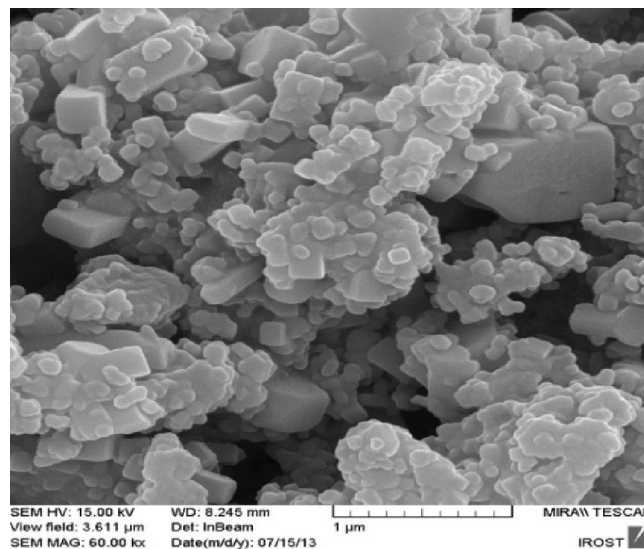
اندازه بلورک‌های نانو پودر SYT-7 با توجه به اطلاعات مربوط به پراش پرتو ایکس (XRD) از رابطه شرر (رابطه ۱) محاسبه گردید. پس از محاسبه اندازه بلورک SYT-7 مربوط به

توجهی نیست. اما به نظر می‌رسد مقادیر محاسبه شده به روش اصلاح شده شرر، از دقت بیشتری برخوردار باشند.

به طور میانگین ۲۵ نانومتر محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۱) مشاهده می‌شود. در این پژوهش اختلاف اعداد به دست آمده از روش مذکور ۱ تا ۴ نانومتر بود که مقدار قابل



شکل ۳. منحنی نسبت $\ln\beta$ بر حسب $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ بر اساس داده‌های پیک‌های فاز $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD).



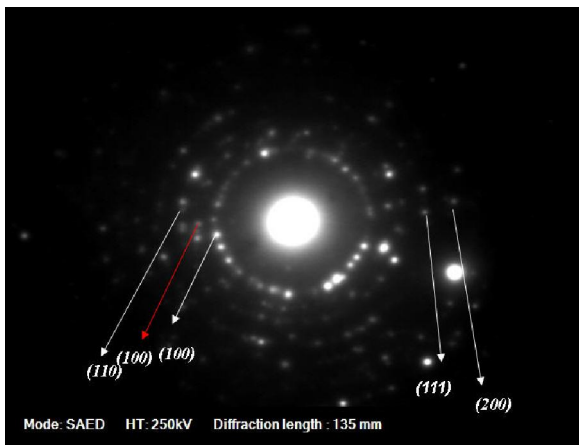
شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر SYT-7

اندازه ذرات ۸۰ نانومتر است. همچنین تصاویر SEM نشان می‌دهد که ذرات در اندازه نانو، با تشکیل تماس‌های تفجوشی در طول فرایند تکلیس تا حدودی آگلومره شده و پودرها از سطح ویژه بالایی برخوردارند.

۳-۳- بررسی شکل و اندازه ذرات به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل (۴)، تصویر SEM نمونه YST-7 که در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تکلیس شده است را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر، مورفولوژی ذرات تقریباً مکعبی شکل و میانگین

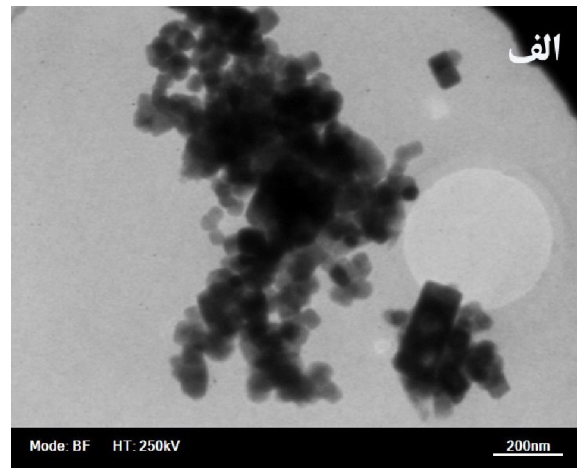
۵ ± ۳۴ نانومتر به دست آمد. تصاویر حاصل از میکروسکوپ عبوری، اندازه ذرات به دست آمده از روش‌های شرر و شرر اصلاح شده را تأیید می‌کند. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود، نانو ذرات پلی کریستال SYT-7 مکعبی می‌باشند، زیرا که حلقه‌ها به شکل قابل وضوح دیده نشده و نقاط روی حلقه‌ها معرف کریستالی بودن ساختار است.



(ب)

۳-۵- ارزیابی اندازه ذرات با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

به منظور تعیین اندازه ذرات از نمونه نانو ذرات تیتانات استرانسیم دوپ شده با ۷ درصد مولی ایتیریم، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تهیه گردید شکل (۵-الف). همچنین الگوی پراش پرتو الکترونی در شکل (۵-ب)، آورده شده است. اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار Image Tools محاسبه گردید. اندازه نانو ذرات تیتانات استرانسیم دوپ شده با ۷ درصد مولی ایتیریم،



(الف)

شکل ۵. (الف) تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری میدان روشن و (ب) الگوی پراش الکترونی از نمونه SYT-7.

جدول (۳) صفحات و فواصل بین صفحه‌ای بدست آمده با کارت های JCPDS، ایتیریم و جدول (۴) مقادیر بدست آمده برای، تیتانات استرانسیم را نشان می‌دهد.

جدول ۳. مقایسه فواصل بین صفحه‌ای d مقادیر بدست آمده از الگوی پراش الکترونی با کارت‌های ایتیریم

فواصل بین صفحه‌ای (d)(nm)		(hkl)
مقادیر بدست آمده	JCPDS	
۳/۰۷۹	۳/۱۵۹	(۱۰۰)

باتوجه به جدول‌های (۳) و (۴) و مقایسه با نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه ایکس، که بیان کننده کاهش ثابت شبکه می‌باشد، به نظر می‌رسد که احتمالاً Y^{3+} وارد شبکه پروسکایت تیتانات استرانسیم شده و جانشین St^{2+} می‌شود.

از تفرق اشعه الکترونی جهت تعیین فازهای موجود در ذرات کمک گرفته شد. تفرق الکترون توسط شبکه کریستالی، اطلاعات مربوط به ساختار کریستال را در اختیار قرار می‌دهد. الگوی پراش الکترونی نانو ذرات SYT-7 در شکل (۵-ب) مشاهده می‌شود. اندیس صفحات کریستالی مربوط به هر یک از حلقه‌های ظاهر شده در الگوی پراش الکترونی با استفاده از رابطه زیر تعیین شد و بر روی حلقه‌های موجود در الگوی پراش مشخص گردید.

$$rd = L\lambda$$

که در آن، L اندازه طول دوربین، λ طول موج

پرتو الکترونی، r شعاع حلقه و d فاصله بین صفحات کریستالی است [۱۴]. با استفاده از این فرمول صفحات کریستالی مربوط به تیتانات استرانسیم مشخص و تعیین گردید. صفحات کریستالی تعیین شده برای نانو ذرات تیتانات استرانسیم دوپ شده با (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و صفحه اضافی (۱۰۰) می‌باشد که همه صفحات به جز صفحه اضافی (۱۰۰) که مربوط به ایتیریم دوپ شده می‌باشد، صفحات فاز تیتانات استرانسیم را نشان می‌دهد. در

4. Suna, C., Stimming, U., Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 2007, 71, 247–260.
 5. Ma, Q., Tietz, F., Stover, D., Nonstoichiometric Y-substituted SrTiO₃ materials as anodes for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2010, 131, 1-5.
 6. Suna, C. Stimming, U., Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 171, 247–260.
 7. Takenouchi, H., Imai, T., Mae, H., Fujimoto, M., Kineri, T., Iida, T., Hamada, N., Watanabe, T., Nishio, K., Synthesis and Thermoelectric Properties of Y Doped SrTiO₃ by Modified Pechini's Method, *Materials Research Society*, 1044, 6-11, 2008.
 8. Makarova, M., Dejneka, A., Franc, J., Drahoukoupil, J., Jastrabik, L., Trepakov, V., Soft chemistry preparation methods and properties of strontium Titanate, *nanoparticles Optical Materials*, 2010, 132, 803–806.
 9. Fu, Q.X., Mi, S.B., Wessel, E., Tietz, F., Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted SrTiO₃, *Journal of the Ceramic Society*, 2008, 28, 811-820.
 10. Mohammadi, M.R., Ghorbani M., Cordero-Cabrera, M.C., Fray, D.J., Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase- TiO₂ powders derived from particulate sol-gel route by tailoring processing parameters, *J Sol-Gel Sci Technol*, 2006, 40, 15–23.
 11. Cullity, B.D., Elements of x-ray diffraction. Libery of Congress Catalog, 1956, No 56-10137, 262-263.
۱۲. منشی، ا.، به کارگیری روشی نوین در اندازه‌گیری ذرات با استفاده از رابطه شرر و پراش پرتو ایکس، *فصلنامه علمی تخصصی مهندسی مواد مجلسی*، پائیز ۱۳۸۷، سال دوم، شماره ششم، ۹-۱۸.
13. Sarakinou, E., Smalc-Koziorowska, J., *From Electron Diffraction to Electron Crystallography, Physics of Advanced Materials Winter School*, 2008, 1-12.

جدول ۴. مقایسه فواصل بین صفحه‌های d مقادیر بدست آمده از الگوی پراش الکترونی با کارت‌های JCPDS، تیتانات استرانسیم تکلیس شده.

(hkl)	فواصل بین صفحه‌ای (nm)(d)	
	JCPDS	مقادیر به دست آمده
(۱۰۰)	۳/۸۹۸	۳/۸۱۸
(۱۱۰)	۲/۷۵۶	۲/۶۵۱
(۱۱۱)	۲/۲۵۰	۲/۲۱۹
(۲۰۰)	۱/۹۸۸	۱/۹۴۹

۴- نتیجه‌گیری

نانو ذرات غیراستوکیومتری Sr_{0.895}Y_{0.07}TiO_{3±δ} به روش سل-ژل سنتز و مشخصه‌یابی شد. نتایج بدست آمده از آنالیز حرارتی TG-DSC بر روی پودر تیتانات استرانسیم دوپ شده با ۷ درصد ایتريم نشان می‌دهد که ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به بالا امکان تشکیل فاز SrTiO₃ وجود دارد. همچنین نتایج بررسی‌های آنالیز فازی نشان داد که در تمام نمونه‌های سنتز شده با تغییر میزان ماده دوپ شده تنها فاز تشکیل شده فاز SrTiO₃ بوده و فازهای ثانویه دیگری شامل TiO₂ و Y₂Ti₂O₇ در نمونه‌های سنتز شده مشاهده نشد. در صورتی که در مطالعات قبلی علاوه بر فاز اصلی فازهای ثانویه اشاره شده وجود داشته است. تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری نشان داد که پس از عملیات حرارتی در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، Y-SrTiO₃ ابعادی حدود ۳۴ نانومتر و در اشکال شبه مکعبی حاصل شده‌اند. به کمک روش سل-ژل می‌توان به نانو ذرات تیتانات استرانسیم دوپ شده با ایتريم با ترکیب و ساختار مناسب برای ماده‌ی آند پیل‌های سوختی اکسید جامد دست یافت.

مراجع

1. Jensen, S., Sun, X., S.Ebbesen, Knibbe, R., M.Mogensen, Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 9544-9549.
2. Ye, X, F., Wang, S, R., Wang, Z, R., Hu, Q., Sun, X, F., Wen, T, L., Wen, Z, Y., Use of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}O₃ materials in composite anodes for direct ethanol solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2008, 183, 512-517.
3. Tsvetkova, Y., Kozhukharov, V., Synthesis and study of compositions of the La-Sr-Ti-O system for SOFCsAnode, *development Materials and Design*, 2009, 30, 206–209.