

سنتز نانوساختار های سکه مانند اورانیا در محیط آبی با روش الکتروشیمیایی

هادی ملک‌محمدی^۲، طاهر یوسفی^{۱*}، سیدجواد احمدی^۱، رامین یآوری^۱، حسین قاسمی مبتکر^۱، احمد قریب گرکانی^۱
۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران-ایران
۲. پژوهشکده‌ی فیزیک و مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳، تهران-ایران

مقاله پژوهشی

چکیده: در کار تحقیقاتی حاضر، نانوساختارهای اورانیا با استفاده از یک روش ترسیبی ساده، تمیز و قابل اجرا در دوزمان رسوب دهی متفاوت تهیه شد. ساختارها و مورفولوژی محصولات با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه‌یابی شدند. تصاویر SEM نشان دادند که مورفولوژی نمونه تهیه شده در زمان رسوب دهی ۱۰ دقیقه دارای ساختار یکنواخت سکه مانند با ابعاد نانو متری (قطر صفحات حدود ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر، متوسط ضخامت صفحات حدود ۸۰ نانومتر است) می باشد. همچنین نتایج نشان داد که زمان رسوب دهی بر مورفولوژی محصولات تاثیر گذار و بر ساختار کریستالی آنها بی تاثیر است. الگوی XRD، ساختار نمونه ها را به صورت کریستال UO_2 شناسایی کرد. ترکیب شیمیایی نقاط مختلف سطح نمونه با روش اسپکتروسکوپی پراکندگی انرژی (EDS) تعیین شد و نتایج وجود ترکیب اورانیم اکسید را تایید نمودند. خواص هم‌افزایی سطح الکتروود و یون‌های اورانیوم مسوول شکل گیری ساختار منحصربه فرد و جدید نمونه بود

کلید واژه‌ها: نانو سکه؛ اکسید اورانیم؛ کاتدی؛ ترسیب؛ نانوساختار

Electrochemical Synthesis of Urania Coin-Like Nanoparticles in Aqueous Media

H. Malek Mohammadi², T. Yousefi^{*1}, S.J. Ahmadi¹, R. Yavari¹, H. Ghasemi Mobtaker¹, A. Gharib Garkani²

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

2. Energy Engineering and Physics Department, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran-Iran

Abstract: Urania nanostructures were synthesized by a facile, simple and clean deposition method in two different deposition times. The morphology and structures of the product were characterized by the X-ray diffraction analysis (XRD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The SEM images indicated that the morphology of synthesized sample at 10 minutes was composed of a coin-like structure with a nanoscale dimension in a narrow size distribution. The results indicated the deposition time effects on morphology while does not on structure. The XRD results identified the sample structures as UO_2 crystal. The chemical composition of different points of the sample surface were determined by the Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) technique and the results clarified that the sample has a homogeneous composition of uranium oxide. Synergistic properties of the substrate surface and uranium ions are responsible for the formation of the outstanding and novel structure.

*Email:taher_yosefy@Yahoo.com

۱. مقدمه

اشکال مختلف اکسیدهای اورانیم نظیر UO_2 و U_3O_8 در میان مهم‌ترین مواد هسته‌ای و کاتالیزورهای ارزشمند طبقه‌بندی می‌شوند [۴-۱]. مطالعات نشان داده‌است که نانواکسیدهای اورانیم عملکرد شیمیایی و کاتالیتیکی بسیار بالاتری نسبت به مواد توده‌ای آنها دارد [۴-۶]. اختلاف رفتارهای فیزیکی و شیمیایی اکسیدهای اورانیم نانو و توده‌ای می‌تواند با مشخصه‌یابی نانو ساختارها در سطح مولکولی تعیین شود [۷]. UO_{2+x} ($x \leq 0.25$) یک نمایش واقعی از دی اکسید اورانیم توده‌ای است [۸]. در دی اکسید اورانیم توده‌ای، اورانیم با درجه اکسیداسیون ۴ و ۶ مازاد در درون ساختار موجود بوده که منجر به افزایش بیش از حد بار مثبت می‌گردد. وارد کردن یون‌های کلسیم (II)، سرب (II) و دیگر یون‌های فلزی به درون ساختار دی اکسید اورانیم، بارهای مثبت اضافی را موازنه خواهد کرد. بنابراین تشکیل مخلوط اکسید اورانیم با درجه اکسیداسیون مختلف که باعث وارد شدن اورانیم با درجه اکسیداسیون ۶ یا دیگر کاتیون‌ها می‌شود روی واکنش پذیری محصول تاثیر خواهد گذاشت [۸]. وجود پوشش‌های سطحی بر روی دی اکسید اورانیم توده‌ای با ترکیب U_3O_8 ، که به عنوان حائلی برای جلوگیری کردن از انحلال اکسیداسیونی UO_2 توده‌ای عمل می‌کند اختلاف دیگری ما بین دی اکسید اورانیم توده‌ای و نانوی آن است [۸]. کاتالیزورهای یکنواخت با ساختارهای نانومتر/میکرومتر بدلیل خواص ساختاری، مکانیکی، سطحی و نفوذی‌شان توجهات زیادی را به خود جلب کرده‌است [۹، ۴]. بر اساس مزایای نانومواد اکسید اورانیم که در بالا ذکر شد توجه بسیار زیاد محققین جهت پیدا کردن روش‌های ارزشمند و نو برای تهیه کردن نانوذرات دی اکسید اورانیم با عملکرد بهبود یافته و دمای سینترینگ پایین، به آن معطوف شده‌است. نانوساختارهای اکسید اورانیم مختلفی که شامل نانومیله‌های اکسید اورانیم (U_3O_8)، نانوذرات کروی دی اکسید اورانیم، نانو ساختارهای گل مانند U_3O_8 ، نانولوله‌های U_3O_8 ، نانو و میکرو کره‌های دی اکسید اورانیم می‌باشد توسط روش‌های مختلفی چون تجزیه حرارتی آلی، روش‌های الکتروشیمیایی و هیدروترمال تهیه شده است [۱۶-۱۰، ۴].

بدیهی است که به دلیل کنترل آسان و دقیق مورفولوژی، نسبت اجزای سازنده و خلوص محصول در محدوده وسیعی از حرارت و حلال‌ها، روش الکتروشیمیایی یک روش قدرتمند برای سنتز نانو ذرات در مقیاسه با سایر روش‌ها است [۲۱-۱۷]. نانوساختارهای مختلفی همچون میله‌ای، سیمی، لوله‌ای، کروی، ورقه‌ای و غیره می‌تواند از طریق روش‌های بدون قالب و با قالب‌های سخت و نرم نظیر استوالد رایپنینگ، آرایه‌های گالوانیکی و حباب‌گازی تهیه شوند. روش‌های بر پایه‌ی قالب عمدتاً پیچیده، زمان‌بر و هزینه‌بر هستند درحالیکه روش‌های بدون استفاده از قالب، بدلیل سادگی‌شان بسیار مورد توجه هستند. بر اساس اطلاعات جمع‌آوری شده‌ی ما، تشکیل نانوساختار دی اکسید اورانیم با استفاده از ترسیب کاتدی تا کنون گزارش نشده‌است. بنابراین در کار تحقیقاتی حاضر، برای نخستین بار نانوساختار سکه مانند و منحصر بفرد دی اکسید اورانیم از طریق احیا حلالی بدون استفاده از قالب در سطح الکترواستیل تهیه شد. به منظور پیشبینی مکانیسم شکل‌گیری نانو ساختار، رسوب دهی در دو زمان متفاوت صورت گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد مورد استفاده

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش برای خالص‌سازی بیشتر مورد آمایش قرار نگرفته و آب مورد استفاده آب دوبار تقطیر شده بود. نیترات اورانیل از شرکت مرک خریداری شده و در آب مقطر حل گردید (غلظت ۰/۱ / ۰ مولار). الکترواستیل ضد زنگ با مشخصات ۳۱۶L، و ابعاد $5 \times 12 \times 0.5$ میلی متر به‌عنوان الکترواستیل کاتدی بکار برده شد. این الکترواستیل کاتدی ما بین دو الکترواستیل گرافیتی میله‌ای و موازی که به عنوان آند استفاده شد قرار گرفت. جریان ثابت (۱۰ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع) به مدت ۱۰ و ۲/۵ دقیقه برای ترسیب الکترواستیل بکار برده شد.

۲-۲- مشخصه‌یابی

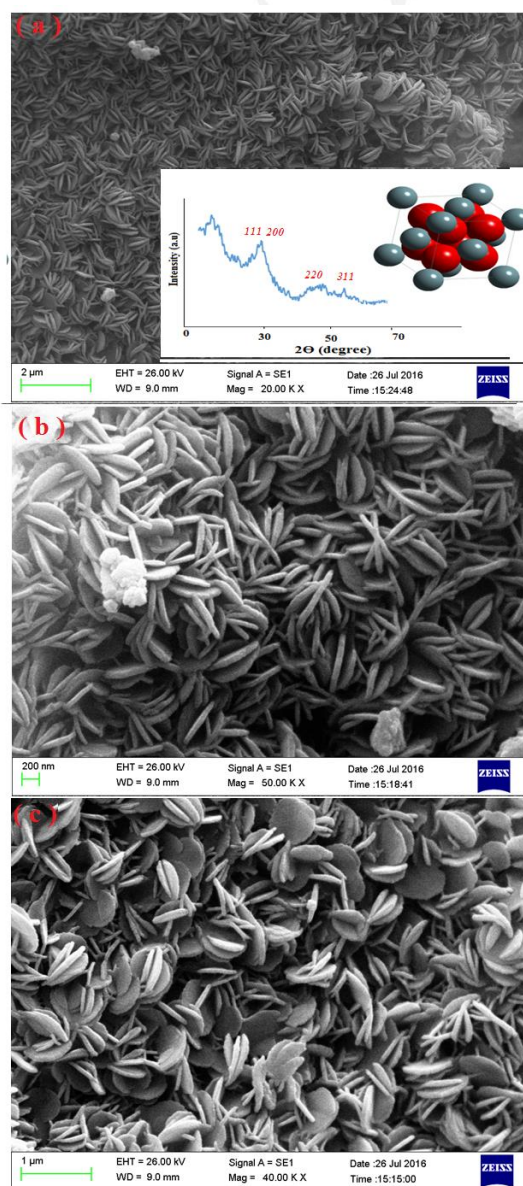
پودرهای بدست آمده توسط الگوی پراش اشعه ایکس Stoe Stadi MP که مجهز به تکفام ساز تابشی $Cu K\alpha$ است مشخصه‌یابی شد ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 40 kV and 30 mA) و میکروسکپ الکترونی روبش مدل EM-3200 China برای تعیین اندازه محصول و مشخصه‌یابی مورفولوژی بکار برده شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱- میکروسکپ الکترونی روبشی و آنالیز پراش اشعه ایکس

شکل ۱a-c تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی اکسید اورانیم سنتز شده در دانسیته جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان

رسوب دهی ۱۰ دقیقه در دمای محیط بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. همچنانکه در این تصویر دیده می‌شود ذرات بطور کامل اشکال گرد سکه مانند دارند و یکنواختی منظمی در آنها مشاهده می‌شود. قطر متوسط ذرات سکه مانند حدود ۴۰۰ الی ۶۰۰ نانومتر است و ضخامت این ذرات تقریباً یکسان و حدوداً ۸۰ نانومتر است. این سکه‌ها بصورت آرایش‌های موازی نسبت به یکدیگر و همگی عمود بر سطح قرار گرفته‌اند. موقعیت عمودی ذرات سکه مانند یا قرص مانند بر روی سطح الکتروود می‌تواند به حباب‌های هیدروژن در خلال واکنش‌های کاهشی نسبت داده شود. تولید مورفولوژی منحصربفرد نانو ذرات سکه مانند با توزیع همگن در اندازه و شکل ذرات، منجر به افزایش سطح ویژه محصول می‌گردد. طیف اسپکتروسکوپی پراکندگی انرژی نمونه تایید کننده حضور اکسید اورانیم بود. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه (درج شده در شکل a) پس از کلسینه کردن نمونه در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی گردید. پیک‌های پراش که از انعکاس صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) ناشی شده بطور واضح فاز کریستالی مکعبی دی اکسید اورانیم را تایید می‌کنند (01-075-0421). بطور کلی نتایج حاصل از EDS و XRD تشکیل ترکیب دی اکسید اورانیم را تایید نمودند [۴]. اندازه کوچک ذرات دلیلی بر پهن شدگی و کوتاه شدگی پیک‌های پراش است [۸].



شکل ۱. تصاویر SEM (در بزرگنمایی‌های مختلف) و الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده در دانسیته جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع (زمان رسوبدهی ۱۰ دقیقه)

علاوه بر تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، پیکهای XRD نیز برای تخمین اندازه ذرات (نمونه تهیه شده در زمان رسوب دهی ۱۰ دقیقه) بکار برده شدند. معادله شرر بصورت زیر بیان می شود [۲۴-۲۲].

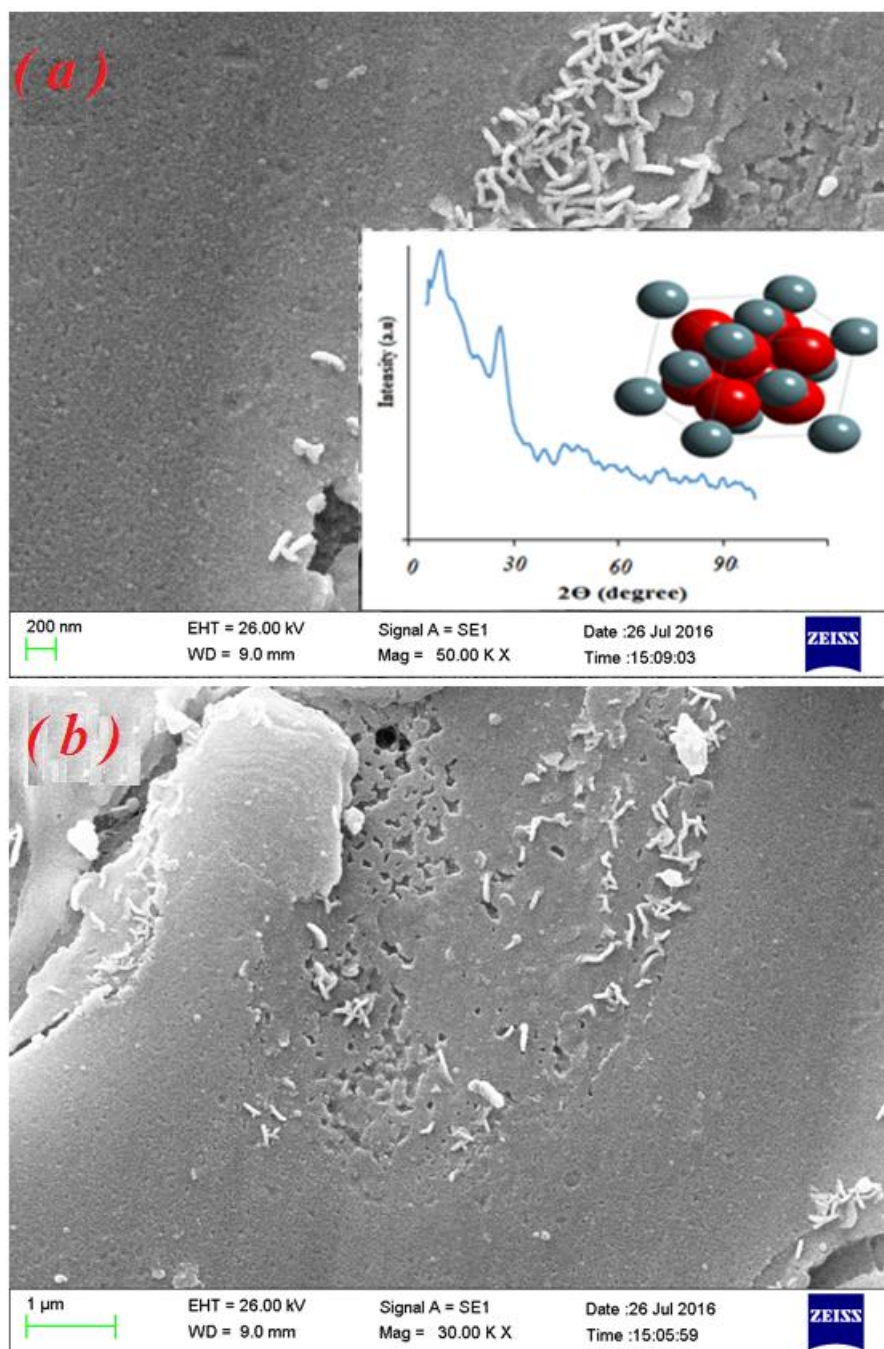
$$D_{hkl} = 0.89\lambda / \beta_{hkl} \cos\theta \quad (1)$$

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

که در آن D_{hkl} متوسط اندازه ذرات، λ طول موج اشعه ایکس (۰/۱۵۴۰۶ نانومتر)، θ نشان دهنده زاویه پراش و β_{hkl} عرض پیک در نصف ارتفاع است. در طیف XRD پیک واضح و با شدت برای محاسبه اندازه ذرات انتخاب می شود (عرض پیک در نصف ارتفاع پیک ((۱۱۱)).

اندازه کریستال از معادله شرر حدود ۲۰ نانومتر تخمین زده شد هرچند این مقدار با نتایج حاصل از تصاویر SEM متفاوت است. دلایل این اختلاف عبارتند از (۱) تنها ناحیه کریستالی (عدم مشارکت ناحیه آمورف)، در الگوی پراش اشعه ایکس مشارکت داشته (۲) پهن شدگی دستگاهی پیکها دلیل دیگری برای تخمین نادرست اندازه کریستالیتها است. اما تصاویر کاملی از نواحی کریستالی و آمورفی نانوذرات توسط SEM گرفته شد.

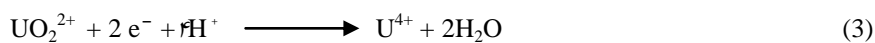
به منظور بررسی اثر زمان رسوب گذاری بر مورفولوژی و تخمین مکانیسم شکل گیری آن، نمونه ای دیگر در مدت زمان رسوب دهی ۲/۵ دقیقه و در دمای ۳۳ درجه سانتیگراد تهیه گردید (شکل ۲a-b). تصاویر SEM نشان داد که با کاهش زمان رسوب دهی مورفولوژی کاملاً تغییر کرده و نانو ساختارهای مشاهده شده در زمان رسوب دهی ۱۰ دقیقه در اینجا قابل رویت نیست. تصاویر نشان می دهد که ساختارهای دوبعدی کوچکی (با تراکم پایین) در حال شکل گیری هستند که این ساختارهای دوبعدی کوچک همان صفحات دو بعدی در حال شکل گیری سکه مانند می باشند. بطور خلاصه با کاهش زمان رسوب دهی مشاهده شد که ابتدا سطحی یکنواخت از اکسید اورانیوم تشکیل و سپس ساختارهای دوبعدی روی آن شروع به شکل گیری می کنند که در نهایت به همان ساختارهای سکه مانند منتهی می شوند. امروز بحث و بررسی نحوه شکل گیری نانو ساختارهای مختلف (مانند نانو لوله ها، نانو سیم ها و...) بسیار مهم بوده و امید است با شناخت کامل مکانیسم شکل گیری آنها کنترل بیشتری بر شکل گیری و مهندسی نانو ساختارها حاصل گردد. نتایج حاصل از الگوی اشعه ایکس نمونه تهیه شده در شکل ۲b درج گردیده است که بررسی ها نشان داد الگوی ذکر شده حاوی شاخص های دی اکسید اورانیوم می باشد.



شکل ۲. تصاویر SEM (در بزرگنمایی های مختلف) و الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده در دانسیته جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع (زمان رسوبدهی ۲/۵ دقیقه)

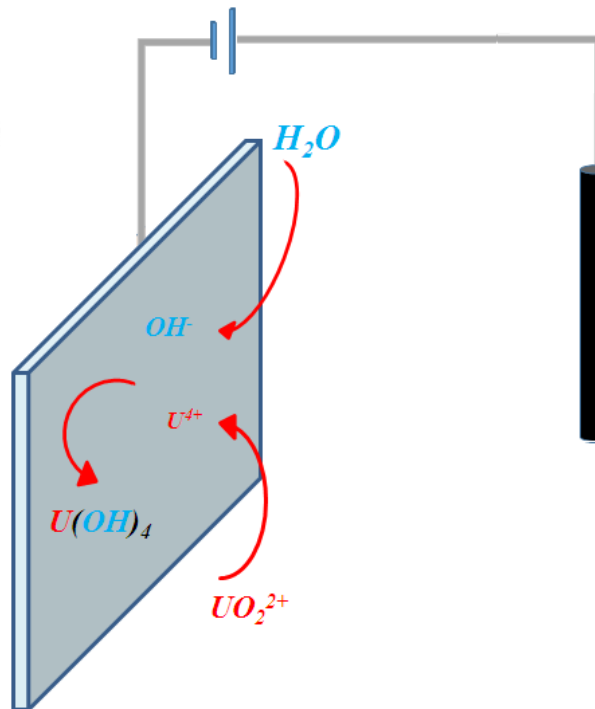
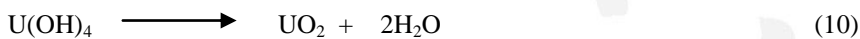
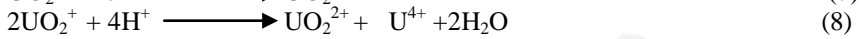
۳-۲- مکانیسم ترسیب

مکانیسم تشکیل دی اکسید اورانیوم به این صورت است که، در دانسیته جریان بالا یون های اورانیل مستقیماً وارد واکنش احیاء شده و یون های اورانیوم (VI) به اورانیوم (IV) تبدیل می شود (معادله ۳) (شکل ۳). سپس یون های اورانیوم (IV) با یون های هیدروکسید تولید شده در سطح الکترود در اثر کاهش الکتروشیمیایی مولکول های آب (معادله ۴) [۲۲-۲۴] وارد واکنش شده (معادله ۵) و رسوب هیدروکسید اورانیوم (IV) تولید شده که این رسوب در اثر عملیات حرارتی به دی اکسید اورانیوم تبدیل می گردد (معادله ۶).





مکانیسم زیر هم در دانسیته جریان بالا محتمل است.



شکل ۳. نمایش واکنش های احیاء یون های اورانیل در سطح الکترود کاتد.

۳-۳- مکانیسم تشکیل نانو صفحه

در این بخش می خواهیم مکانیزم قابل قبولی برای تشکیل نانوصفحه اکسید اورانیم ارایه کنیم. هرچند که مکانیزم رشد اکسید فلزی با مورفولوژی های مختلف تا کنون بطور کامل قابل درک نبوده است. در نتیجه مطالعات جامعی برای تعیین مکانیزم دقیق تشکیل نانوساختار لازم است. مکانیزم هایی نظیر اتصال جهت دار^۱، فرآیند استوالد رایپینگ^۲، پیچش نانورق ها^۱، نفوذ تنشی و مرزی ذرات^۲ و

¹ Oriented Attachment

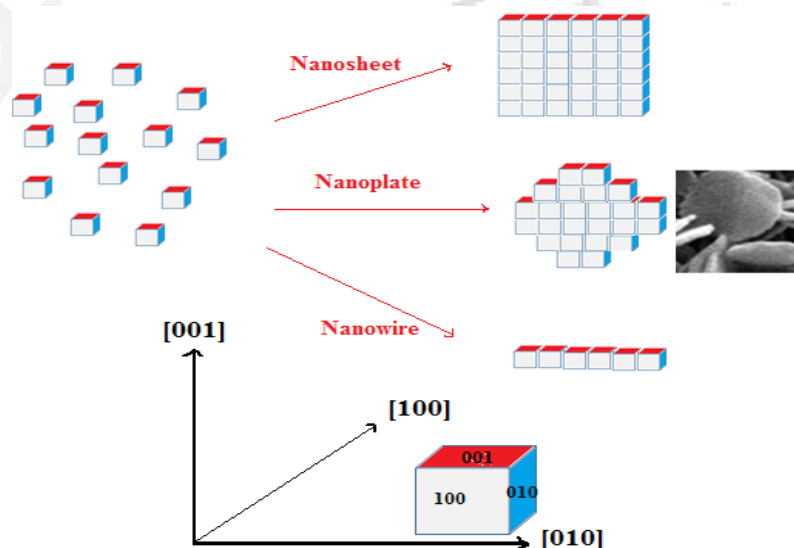
² Ostwald Ripening Process

ترک در اثر تنش القایی^۳ برای تشکیل نانوساختار اکسیدهای فلزی مختلف پیشنهاد شده است. اما مکانیزم قابل قبول برای سنتز نانوصفحات و دیگر نانوساختارهای دوبعدی اتصال جهت‌دهی یا رشد غیرایزوتروپی است. بنابراین در بخش زیر سنتز نانوساختارهای دی اکسید اورانیم سکه مانند بر اساس مکانیزم اتصال جهت دار بحث می‌شود.

۳-۱- اتصال جهت دار یا رشد غیرایزوتروپی

در مکانیزم اتصال جهت‌دار، ذرات بسیار ریز که در جهت مناسب به یکدیگر متصل شده (صفحات در جهت کریستالوگرافی یکسان) یک کریستال بزرگ به صورت برگشت ناپذیر و با جهت‌گیری بالا تشکیل می‌دهد (شکل ۳). بعبارت دیگر در هر اتصال جهت دار یا رشد غیر ایزوتروپی، رشد ترجیحی ذرات در مسیرهای مخصوص از طریق اتصال کناره‌های ذرات صورت می‌گیرد. اتصال جهت‌دار مسوول تشکیل نانوذرات و ساختارهای دو بعدی دیگر نیز است. دو فاکتور مهم در مکانیزم اتصال جهت‌دار، انرژی سطح و بار سطح کریستال است. این فاکتورها رشد کریستال بر روی صفحه‌ای مخصوص یا مسیری خاص در میان صفحات بلور در کریستال اولیه را تسهیل می‌کند. از نقطه نظر ترمودینامیکی تشکیل ساختارهای دو بعدی بدلیل اختلاف در ترازهای انرژی سطح در میان صفحات کریستالی، و تمایل به کاهش انرژی سطح می‌باشد. بعبارت دیگر روند کاهش انرژی سطح و اختلاف در انرژی سطح در صفحات کریستالی منجر به رشد توده‌ای ذره از طریق اتصال جهت دار ذرات می‌شود. عموماً کاهش انرژی آزاد سطح سیستم‌ها را به تعادل می‌رساند. بنابراین ذرات کوچکتر به تشکیل ذرات بزرگتر و توده‌ای شدن تمایل دارند.

به عبارتی دیگر در یک ذره جامد، انرژی سطح غیرایزوتروپیک است اما صفحات کریستالی مختلف دارای انرژی سطح متغیری هستند. درحالت تعادل، صفحه‌هایی با انرژی سطح پایین‌تر ارجح می‌باشند. بنابراین انرژی سطح در میان صفحات کریستال (برای کاهش مجموع انرژی آزاد سطح) تا آنجا که به شکل کریستال مربوط می‌شود فاکتورهای تعیین کننده‌ای هستند. آرایش صحیح ذرات به حداقل پتانسیل الکتریکی و انرژی سطح منجر می‌شود. بعلاوه نیروهای جاذب صفحات کریستالوگرافی قطبی باعث می‌شود تا ذرات در هم تنیده شده و شکل صفحه عادی را ثابت نگه‌دارد. بنابراین تعدادی از ذرات اولیه موقعیت‌شان را تنظیم کرده و در مسیری موازی با برهم‌کنش‌های دوقطبی جهت کاهش انرژی بین سطحی تجمع می‌یابند [۲۶،۲۵].



شکل ۴. توصیف طرح کلی از تشکیل نانوسیم، نانوصفحه، و نانو ورقها [۲۱،۲۰].

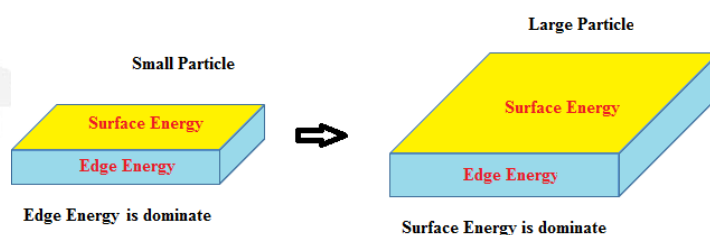
¹ Scroll of Nanosheets

² Stress and Grain-Boundary Diffusion

³ Stress-induced Cracking

۴-۳-۲ شکل گیری نانوساختارهای دوبعدی در ترکیبات غیر لایه ای

نانو مواد با ساختارهای دوبعدی به دلیل نسبت بالای سطح به حجم در کاربردهایی مانند استفاده به عنوان کاتالیست، استفاده در سنسورها و .. عملکرد مناسبی از خود نشان می دهند. محاسبات مولکولی آغازین (**intito ab**) نشان می دهد که ترکیباتی که ذاتا دوبعدی هستند مانند گرافن و هیدروکسیدهای فلزی، شکل گیری ساختار دوبعدی نتیجه رشد بیشتر در جهت جانبی صفحات پر انرژی کریستال نسبت به رشد صفحات کم انرژی در جهت عمودی است. این مکانیسم در شیمی تر مکانیسم غالب و پذیرفته شده ای برای شکل گیری ساختار دوبعدی است. با وجود این شکل گیری نانو ساختارهای دوبعدی برای کریستال یا ترکیبات غیر لایه ای مانند کمپلکس های فلزی و اکسیدهای فلزات واسطه مشخص نیست. در کمپلکس ها ظاهرا مولکول های لیگاند الی به عنوان قالب و هسته های اولیه عمل کرده و با تنظیم انرژی سطوح، سرعت رشد را در جهتی تقویت و در جهتی دیگر تضعیف می نمایند. با این وجود هنوز مکانیسم دقیق شکل گیری نانو ساختارهای دوبعدی ترکیبات غیر لایه ای مشخص نشده است. یانگ^۱ و همکاران، انرژی سطح^۲ و انرژی لبه ای^۳ یا کناری ذرات را بعنوان عوامل تعیین کننده شکل گیری ساختارهای دوبعدی و سه بعدی قرار دادند. آنها دریافتند که شکل گیری ساختار دو بعدی به این صورت است که ابتدا نانو ذرات سه بعدی تشکیل شده و سپس این نانو ساختارهای سه بعدی به فرم دوبعدی تغییر شکل پیدا می کنند. همچنین آنها گزارش نمودند که محاسبات مولکولی آغازین نشان داده که ذرات کوچک دارای انرژی لبه ای (کناری) مثبت بوده و هنگام رشد آنها، رسیدن به یک اندازه ی مشخص انرژی سطح منفی غالب شده و باعث تبدیل ساختار سه بعدی به دو بعدی می گردد (شکل ۵) [۲۷].



شکل ۵. کنترل رشد ذرات به وسیله انرژی کناری و انرژی سطح در ذرات کوچک و ذرات بزرگتر.

نتیجه گیری

در این مقاله برای نخستین بار، تهیه دی اکسید اورانیم توسط روش الکتروشیمیایی کاتدی گزارش شده است. سنتز در دو زمان رسوب دهی مختلف صورت گرفت و نتایج نشان داد با طولانی شدن زمان رسوب دهی شکل گیری نانوساختارهای دوبعدی منظم و یکنواخت سکه مانند، تکمیل می گردد. آنالیز SEM نمونه نشان داد توزیع اندازه ذرات نمونه تهیه شده در مدت زمان رسوب دهی طولانی تر در یک محدوده ی باریک، با قطر متوسط ۴۰۰ - ۶۰۰ نانومتر و ضخامت حدودا ۸۰ نانومتر است. بررسی نتایج XRD و EDS نشان دهنده ی آن است که محصول بدست آمده برخلاف روش های سنتزی دیگر که عموما حاوی مخلوطی از اکسیدهای اورانیم می باشند تنها شامل دی اکسید اورانیم است. براساس مشاهدات و گزارشات موجود در مورد مکانیسم شکل گیری ساختارهای صفحه مانند به دست آمده بحث شد.

¹ Yang

² Surface Energy

³ Edge Energy

- 1- S.V. Chong, T.R. Griffiths, H. Idriss, Ethanol reactions over the $\text{UO}_2(111)$ single crystal: effect of the Madelung potential on the reaction selectivity, *Surf. Sci.* **444** (2000) 187–198.
- 2- H. Madhavaram, H. Idriss, Evidence of furan formation from acetaldehyde over $\beta\text{-UO}_3$, *Cataly. Today.* **63** (2000) 309–315.
- 3- Z.T. Zhang, M. Konduru, S. Dai, S.H. Overbury, Uniform formation of uranium oxide nanocrystals inside ordered mesoporous hosts and their potential applications as oxidative catalysts, *Chem. Commun.* **20** (2002) 2406–2407.
- 4- W. Yong-Ming, C. Qing-De, S. Xing-Hai, Preparation of low-temperature sintered UO_2 nanomaterials by radiolytic reduction of ammonium uranyl tricarbonate, *Chin. Chem. Lett.* **28** (2016) 168–183.
- 5- M.C. Rath, S.J. Keny, D.B. Naik, Electron beam induced synthesis of uranium dioxide nanoparticles: Effect of solvent composition, *Radiat. Phys. Chem.* **126** (2016) 85–89.
- 6- T.M. Nenoff, B.W. Jacobs, D.B. Robinson, P.P. Provencia, J. Huang, S. Ferreira, D.J. Hanson, Synthesis and Low Temperature In Situ Sintering of Uranium Oxide Nanoparticles, *Chem. Mater.* **23** (2011) 5185–5190.
- 7- B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G.A. Waychunas, J.F. Banfield, Nanoparticles: strained and stiff. *Science.* **305** (2004) 651–654.
- 8- D.M. Singer, F. Farges, G.E. Brown, Biogenic nanoparticulate UO_2 : Synthesis, characterization, and factors affecting surface reactivity, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73** (2009) 3593–3611.
- 9- X.W. Lou, L.A. Archer, Z.C. Yang, Hollow Micro/Nanostructures: Synthesis and Applications, *Adv. Mater.* **20** (2008) 3987–4019.
- 10- Q. Wang, G.D. Li, S. Xu, J.X. Li, J.S. Chen, Synthesis of uranium oxide nanoparticles and their catalytic performance for benzyl alcohol conversion to benzaldehyde, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 1146–1152.
- 11- H.M. Wu, Y.G. Yang, Y.C. Cao, Synthesis of Colloidal Uranium–Dioxide Nanocrystal, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 16522–16523.
- 12- D. Hudry, C. Apostolidis, O. Walter, et al., Synthesis of transuranium-based nanocrystals via the thermal decomposition of actinyl nitrates, *Chem. Eur. J.* **18** (2012) 8283–8287.
- 13- M. Pradhan, S. Sarkar, A.K. Sinha, M. Basu, T. Pal, Morphology controlled uranium oxide hydroxide hydrate for catalysis, luminescence and SERS studies, *Cryst. Eng. Comm.* **13** (2011) 2878–2889.
- 14- R. Zhao, L. Wang, Z.J. Gu, et al., A facile additive-free method for tunable fabrication of UO_2 and U_3O_8 nanoparticles in aqueous solution, *Cryst. Eng. Comm.* **16** (2014) 2645–2651.
- 15- S. Anthonysamy, K. Ananthasivan, V. Chandramouli, I. Kaliappan, Combustion synthesis of uranium–thoria solid solutions, *Journal of nuclear materials*, **278** (2000) 346–357.
- 16- L. Wang, R. Zhao, C.Z. Wang, et al., Template Free Synthesis and Mechanistic Study of Porous Three-Dimensional Hierarchical Uranium-Containing and Uranium Oxide Microspheres, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 12655–12662.
- 17- H. Yu, Y. Li, X. Li, L. Fan, S. Yang, Electrochemical Preparation of N-Doped Cobalt Oxide Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity for the Oxygen-Reduction Reaction, *chemistry of European journal*, **20** (2014) 457–3462.
- 18- Y.-Zhao Wu, Y. Ding, T. Hayat, A. Alsaedi, S.-Yuan Dai, Enlarged working potential window for MnO_2 supercapacitors with neutral aqueous electrolyte, *Applied Surface Science*, **459**, (2018) 430–437.
- 19- H. Wen, Z. Liu, Q. Yang, Y. Li, J. Yu, Synthesis and electrochemical properties of CeO_2 nanoparticle modified TiO_2 nanotube arrays, *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 2914–2918

- 20- M. Aghazadeh, T. Yousefi, Preparation of Gd_2O_3 nanorods by electrodeposition–heat-treatment method, *Materials Letters*, 73 (2012) 176-178.
- 21- H. M. Shiri, A. Ehsani, R. Behjatmanesh-Ardakani, S. Hajghani, Electrosynthesis of Y_2O_3 nanoparticles and its nanocomposite with POAP as high efficient electrode materials in energy storage device: Surface, density of state and electrochemical investigation, *Solid State Ionics*, 338, (2019) 87-95
- 22- T. Yousefi, A.N. Golikand, M.H. Mashhadizadeh, M. Aghazadeh, Electrodeposition of Fe_2O_3 nanoparticles and its supercapacitive properties, *Curr. Appl. Phys.* **12** (2012) 544-549.
- 23- T. Yousefi, R. Davarkhah, A.N. Golikand, M.H. Mashhadizadeh, Electrochemical supercapacitive performance of potentiostatically cathodic electrodeposited nanostructured MnO_2 films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**(2013) 868–876.
- 24- T. Yousefi, A.N. Golikand, M.H. Mashhadizadeh, M. Aghazadeh, Hausmannite nanorods prepared by electrodeposition from nitrate medium via electrogeneration of base, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **43** (2012) 614–618.
- 25- Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications, *Prog. Mater. Sci.* **60**(2014)208-337.
- 26- T. Yousefi, M. Torab-Mostaedi, A. Aghaei, H. Ghasemi-Mobtaker, Facile synthesis, morphology and structure of Dy_2O_3 nanoparticles through electrochemical precipitation, *Rare Met.* **35(8)** (2016) 637–642.
- 27- J. Yang, et al., Formation of two-dimensional transition metal oxide nanosheets with nanoparticles as Intermediates, *nature materials*, 2019 inpress.