

# سنتر نانوذرات $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش هم رسوبی و بررسی خواص حسگری آن

حمیدرضا ابراهیمی<sup>۱\*</sup>، علی رضا امینی<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، مرکز تحقیقاتی مهندسی پیشرفته، واحد شهر مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، مجلسی، اصفهان، ایران

۲- کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقاتی مهندسی پیشرفته، واحد شهر مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، مجلسی، اصفهان، ایران

\*hebrahimi2010@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۰۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۳۱)

## چکیده

در این مطالعه، به ساخت و مطالعه حساسیت پذیری نانو حساسه فریت روی منیزیم با فرمول عمومی  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  پرداخته شده است. روش به کار رفته برای ساخت نانو حساسه روش هم رسوبی می باشد که برای این ترکیب روش جدیدی است. برای بررسی ساختار این نانو حساسه، از آزمایش های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبور نوری (TEM) و طیف نگاری فلورسانس پرتو ایکس (XRF) استفاده شده است، که به ترتیب آزمایش XRD تشکیل فاز فریتی، آزمایش TEM تشکیل فاز نانو ساختار فریت و آزمایش XRF صحیح بودن نسبت های اتمی محصول فریت را مجدداً تایید می کند. برای تست حساسیت پذیری این نانو حساسه از یک دستگاه آزمایشگاهی با قابلیت کنترل دما و رطوبت با حجم ۵ لیتر بهره گرفته شد، که مجهز به یک گرم کن حساسه با کنترل دما بوده و حساسه روی آن قرار می گیرد و یک محفظه برای تزریق حلال های مختلف و یک برد الکترونیکی رابط که اطلاعات نانو حساسه را به سیستم رایانه انتقال و توسط نرم افزار لب ویو مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد. در مورد این نانو حساسه که با اتانل، متانل، کلروفرم، استونیتریل، آمونیاک، استن مورد آزمایش قرار گرفت، حساسیت پذیری مربوط به متانل و استونیتریل نسبت به بقیه بهتر است. دمای مناسب برای پاسخ دهی این نانو حساسه (از ۱۰۰ درجه سانتیگراد تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد)، دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد است.

## واژه های کلیدی:

نانو فریت منیزیم-روی، پراش پرتو ایکس، حساسیت پذیری، استونیتریل.

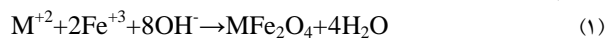
## ۱- مقدمه

عموما واکنش نانو حساسه های گازی در دمای بالا بین ۱۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد رخ می دهد به همین دلیل برای این نوع نانو حساسه ها نیاز است برای بالا بردن راندمان از داخل گرم شوند تا دمای مورد نیاز واکنش با گاز تامین گردد. علاوه بر دما، عامل دیگر نیاز به نسبت سطح به حجم بالا می باشد که چون نسبت عکس بین سطح و اندازه ذرات وجود دارد نقش نانو ذرات در

نانو حساسه ها وسایل کوچکی هستند که بر اساس فرایند شیمیایی بین گاز مورد تجزیه و نانو حساسه، اطلاعات شیمیایی را به صورت کمی یا کیفی به شکل یک سیگنال قابل فهم نمایش دهند. نانو حساسه ها ابزارهای مهمی هستند که می توانند نقش اساسی در کنترل کیفیت و کنترل سیستم فرایندهای مختلف در صنایع گوناگون ایفا کنند.

### ۱-۱- روش هم رسوبی

روش تهیه پودر فریت روی منیزیم که در این پژوهش استفاده شده، روش هم رسوبی می‌باشد. این روش غالباً در دمای اتاق و در فاز مایع رخ می‌دهد. در این روش ذرات رشد پیدا می‌کنند تا ته نشین شوند و این واکنش کمتر از یک ساعت زمان نیاز دارد و ذرات با ابعاد نانوتشکیل می‌گردند. اندازه ذرات در این روش حدود ۱۱-۱۲ نانومتر می‌باشد. در این روش عواملی مانند زمان، دما و غلظت موثر بوده و بر اساس واکنش نمک‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی با باز می‌باشد [۱۲]. فرمول واکنش کلی آن به فرم زیر است:



در واکنش هم رسوبی محصولات واکنش که به ندرت قابل حل می‌باشند، وقتی تشکیل می‌شوند که در شرایط فوق اشباع باشند برخی مواقع در هم رسوبی نیاز به حرارت دهی وجود ندارد بلکه واکنش‌ها در دماهای بین ۵۰ تا ۱۰۰ درجه انجام می‌شوند و هیدروکسید در همان ظرف به محصول اکسیددار تبدیل می‌شود مانند  $Fe_3O_4$ . طی یک فرایند هم رسوبی ذرات کریستالی کوچک تشکیل و سپس متراکم می‌شوند تا ذرات بزرگتری که ناپایدارترند تشکیل شوند، این شرایط در pH بالا اتفاق می‌افتد [۱۳].

از عوامل موثر دیگر در واکنش هم رسوبی نحوه اضافه کردن واکنش‌گرها بوده (ترکیب و آهنگ اضافه کردن) که بر روی اندازه ذرات اثر داشته و اضافه کردن باز (NaOH) به مخلوط نمک‌ها ی محلول اولیه به صورت آهسته سبب کامل شدن واکنش می‌گردد [۱۴]. عامل موثر دیگر در روش هم رسوبی pH محیط واکنش بوده که در اندازه ذرات تاثیر داشته، در فریت‌هایی که در pH کمتر از ۱۰ تهیه شده اند ساختار آمورف پیدا کرده و در pH حدود ۱۲ علاوه بر کامل شدن واکنش اندازه ذرات نیز کاهش می‌یابد [۱۵].

ساختار حساسه‌ها بسیار حائز اهمیت می‌باشد [۱-۳]. نانو فریت روی-منیزیم در دستگاه‌های میکروویو، دستگاه‌های جذب الکترومغناطیس، ضبط مغناطیسی با چگالی بالا و دستگاه‌های نوری-مغناطیسی به دلیل مقاومت بالا و نفوذ پذیری مغناطیسی بالا و تلفات مغناطیسی کم این نانو فریت کاربرد دارد [۴]. در دهه ی ۱۹۸۰ گویل و همکاران برخی از ایده‌های تحریک کننده را برای پژوهش در توسعه ی سنسورهای شیمیایی تهیه کردند [۵]. از نظر تاریخی آنچه باعث ظهور نانو تکنولوژی شد، کشف خاصیت نسبت سطح به حجم (A/V) بسیار بالای مواد با ساختار نانو بود.

سنسورهای گازی مبتنی بر اکسید قلع برای کاربرد در گازهای آگروز خودرو استفاده می‌شوند که با فن آوری فیلم نازک تهیه می‌شوند. سنسورهای شیمیایی برای ردیابی غلظت‌های پایین گاز هدف استفاده می‌شوند و اگر هزینه کم مد نظر باشد سنسورهای نیمه هادی اکسید فلزی به کار می‌روند [۶]. در سنسورهای گازی اکسید فلزی که با پروتکل سنجش با استفاده از پروپایل دما جذاب بوده برای اینکه در مقایسه با پروتکل ایزوترمیک امکان استخراج مقادیر زیادی از اطلاعات را می‌دهد [۷]. کاهش خواص حسگری ترکیبات فریت روی، منگنز، کادمیم و مس که همگی دارای مساحت ویژه بالایی بوده و به روش هم رسوبی تهیه شده و برای سنجش گازهای اتانل، استیلن و گاز مایع استفاده می‌شوند و بیشتر از هیدروژن و کربن منوکسید حساسیت پذیری نشان می‌دهند. ترکیب فریت منیزیم و کادمیم بیشتر از ترکیب مس واکنش نشان می‌دهند [۸-۹]. با اعمال یک رنج دمایی سینوسی به حسگرهای گازی اکسید فلزی باعث واکنش پذیری آنها با تغییر غلظت گازهای هدف تغییر می‌یابد و توسط منحنی‌های نرمال شده می‌توان دید که با تداخل رطوبت اندکی تغییر می‌یابد [۱۰]. خواص فیزیکی فریت‌ها به چندین عامل از جمله روش آماده سازی، فرایند ته نشین سازی، مقدار المان‌های تشکیل دهنده و افزایشدهنده ها بستگی دارد [۱۱].

## ۱-۲- بررسی تحقیقات انجام شده قبلی روی ترکیب

ترکیب فریت روی منیزیم به روش نانو لوله روی بستر کوارتز تهیه شده است که در رنج دمایی ۲۵۰ تا ۳۸۰ درجه سانتیگراد روی واکنش به گازهای  $H_2$ ،  $CO$ ،  $N_2O$  بررسی گردیده است [۱۶]. ترکیب فریت روی منیزیم را همراه با سیلیسیم اکسید به دو روش سل-ژل و سترات تهیه گردیده و نشان داده شده که در دمای اتاق در فرکانس 30MHz افت مغناطیسی بالایی دارد [۱۷]. نانو فریت  $Mg_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$  در جایی که  $x=0/25$   $x=0/45$  می باشد توسط روش سل-ژل با پیش ماده ارزان آلورا سبب تولید نانو ذرات با ابعاد یکنواخت و صرفه جویی در انرژی و درجه خلوص بالا بدون نیاز به تنظیم pH شده است [۱۸]. در روش خود احتراقی موفق به ساخت نانو ذرات فریت روی-منیزیم در دمای پایین شده اند [۱۹].

ترکیب  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  توسط روش فیلم نازک روی بستری از آلومینا تهیه شده است و اثر ضخامت این فیلم در برابر گاز هدف هیدروژن با غلظت های مختلف ۲۰ ppm تا ۱۶۶۰ ppm و تغییرات دمایی ۲۰۰ تا ۲۷۵ درجه سانتیگراد مورد تست واقع گردیده است و معلوم شد که حساسه با ۱۵ و ۳۰ بار پوشش دهی دارای پاسخ دهی بهتری نسبت به گاز هیدروژن می باشد. در دمای بالای ۲۵۰ درجه سانتیگراد حساسه با پوشش دهی ۱۵ و ۳۰ بار مقدار ۲۰ ppm و ۵۰ ppm از گاز هیدروژن را تشخیص می دهد [۲۰]. نانو ذرات فریت روی - منیزیم همراه با پلی اتیلین پوشش داده شده، یک ساختار کامپوزیتی بوجود آورده، نانو ذرات به روش سل-ژل تهیه شده و ماهیت سوپر پارامغناطیس از خود نشان می دهد و از آن به عنوان سنسور برای تشخیص آمونیاک و کلروفرم و بخار استن استفاده می گردد [۲۱-۲۲].

نانو ذرات روی فریت حساسیت پذیری بسیار بالاتری نسبت به نوع توده ای آن نشان می دهد و از آن برای تشخیص اتانل و سولفید هیدروژن استفاده می شود که دمای مناسب برای اتانل ۲۴۰ درجه سانتیگراد و برای سولفید هیدروژن ۳۳۲ درجه سانتیگراد می باشد [۲۳]. ترکیب منیزیم - روی فریت به دو روش فرایند شیمیایی تر با الکل پلی ونیل و همین طور به کمک

نمک سترات تهیه شده که نتیجه آن، این است که ذرات آماده شده به روش دوم اندازه ذرات کوچکتر و مساحت سطح بیشتر را بوجود می آورد و حساسیت به گاز نیز در آن بهتر است. نوع گاز مورد سنجش گاز هیدروژن است که سنسور مذکور با غلظت کمتری از آن پاسخ می دهد و پاسخ و زمان رفت و برگشت آن نیز سریعتر است [۲۴].

برای تشخیص گاز مایع طبیعی، آمونیاک و گاز کلر از نانو ذرات فریت نیکل روی استفاده می شود که مشخص شد با افزایش غلظت گاز تا ۲۰۰ ppm بر میزان حساسیت سنسور نیز افزوده می شود [۲۵-۲۶]. سنسورهای گازی بر اساس سیلیسیم کاربرد برای محیط های دارای بخار آب زیاد استفاده می شوند و به هیدروژن، کربن منواکسید و هیدروکربن نیز حساس است [۲۷]. برای تشخیص گازهای استن و اتانل از ذرات باریم هگزا فریت استفاده می شود. هگزا فریت ها به دلیل خواص مهمی که دارند در زمینه خاصیت مغناطیسی و ذخیره داده به خوبی شناخته شده اند. تا غلظت ۲۰ ppm را می توان با آن تشخیص داد و گستره دمایی آن از ۳۰۰ تا ۳۷۵ درجه سانتیگراد است [۲۸]. در ساخت نانو ذرات فریت روی منیزیم به روش هم رسوبی از آزمایشات طیف سنجی مادون قرمز برای بررسی خواص مغناطیسی و الکتریکی آنها استفاده می کنند و توسط نانولوله های تک بعدی ساخته شده به روش شیمیایی برای سنجش نیتروژن اکسید، کربن منواکسید و هیدروژن استفاده می کنند که در گستره دمایی ۲۵۰ تا ۳۸۰ درجه سانتیگراد مورد آزمایش قرار گرفته است [۲۹]. بر اساس یک بررسی انجام گرفته، در ترکیب نانو فریت روی-منیزیم، هر چه مقدار منیزیم نسبت به روی افزایش یابد، اندازه نانو ذرات کاهش یافته و خاصیت مغناطیسی تقویت می گردد که کمترین اندازه نانو ذرات فریت با ترکیب  $Mg_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$  بدست می آید (۱۵/۸ نانومتر) [۳۰]. از عوامل دیگر می توان به اثر حرارت بر خواص مغناطیسی نام برد چون که تغییر دما سبب تغییر در اندازه نانو ذرات فریت می گردد که در این ترکیب افزایش درجه حرارت کلسینه سبب افزایش اندازه نانو ذرات فریت می گردد [۳۱]. از ترکیب فریت روی منیزیم

محصول به دست آمده بعد از خارج شدن از کوره به صورت شکل (۲) می‌باشد.



شکل (۱): دستگاه و کیوم همراه با مجموعه صافی

سپس به منظور تشکیل فاز  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  مجدداً به مدت ۳ ساعت دیگر داخل کوره الکتریکی در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد گذاشته می‌شود و سپس به مرور خنک شده تا به دمای اتاق برسد.



شکل (۲): تصویر محصول به دست آمده پس از عملیات حرارتی در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

### ۳-۲- طرز تهیه قرص نانو حساسه

بعد از اینکه پودر نانو ذرات فریت را تهیه شد باید در هاون به خوبی ساییده شود تا آماده برای استفاده در حساسه و آزمایشات مربوطه گردد. برای ساخت حساسه ابتدا یک بستر میکایی به قطر ۱۴ میلی‌متر توسط سنبه ایجاد کرده و سپس توسط رشته‌های سیم افشان مسی مطابق شکل (۳) روی این قرص را طوری پوشش داده که از دو طرف قرص، رشته سیم‌ها بیرون آمده

برای حسگری گاز متان نیز استفاده می‌شود که یکی از گازهای مهم گلخانه‌ای محسوب می‌شود، روش ساخت این نانو فریت روش هیدروترمال است که به صورت کره‌های توخالی تهیه شده است [۳۲].

### ۲- روش تهیه پودر و قرص نانو حساسه

#### ۲-۱- انتخاب اجزای تشکیل دهنده

در این روش ابتدا با توجه به فرمول ترکیب یعنی  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  باید از اجزای تشکیل دهنده ترکیب مانند آهن کلرید ( $FeCl_3$ )، منیزیم کلرید ۶آبه ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) و روی کلرید ( $ZnCl_2$ ) استفاده گردد که با توجه به فرمول نسبت مولی آهن:منیزیم:روی ۱:۱:۴ را برای ساخت ترکیب مورد استفاده قرار می‌دهیم.

#### ۲-۲- روش تهیه نانو ذرات $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

در این روش ابتدا با توجه به فرمول ترکیب یعنی  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  باید از اجزای تشکیل دهنده ترکیب مانند آهن کلرید ( $FeCl_3$ )، منیزیم کلرید ۶آبه ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) و روی کلرید ( $ZnCl_2$ ) استفاده گردد که با توجه به فرمول نسبت مولی آهن:منیزیم:روی ۱:۱:۴ برای ساخت ترکیب مورد استفاده قرار می‌گیرد.

#### ۲-۲- روش تهیه نانو ذرات $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

در این مرحله توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم مواد اولیه آهن کلرید، روی کلرید و منیزیم کلرید را با نسبت مولی ۱:۱:۴ در آب مقطر دی‌یونیزه حل می‌شود. پس از ۱۰ دقیقه هم زدن با همزن مغناطیسی توسط محلول سود ۸ مولار pH محلول به ۱۲ رسانده می‌شود.

سپس مطابق شکل (۱) رسوب حاصله را صاف کرده و پس از شستشو با آب مقطر به مدت سه ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در کوره الکتریکی قرار داده تا کاملاً خشک شود.

محفظه پنج لیتری دارای سه دریچه بوده که دریچه یک برای تزریق محلول‌های گازی استفاده می‌گردد که زیر آن نیز یک گرم کن دیگر واقع شده تا محلول مورد نظر را گرم کرده و به بخار تبدیل نماید و فن داخل آن نیز کمک به سرعت تبدیل به بخار می‌کند، دریچه های دو و سه نیز برای خارج کردن بخارات و گازهای باقی مانده در محفظه برای تستهای بعدی استفاده می‌شوند. یک برد الکترونیکی نقش واسطه را بین دستگاه و رایانه بر عهده داشته که اطلاعات حاصل از تست گازهای هدف از طریق آن به نرم افزار داده شده تا توسط آن به تجزیه و تحلیل داده های بدست آمده از حساسه پرداخته شود. کلیه کنترلها نیز توسط این نرم افزار انجام می‌پذیرد. شکل این دستگاه به صورت زیر می‌باشد. در شکل (۴) تصویر این دستگاه آورده شده است.

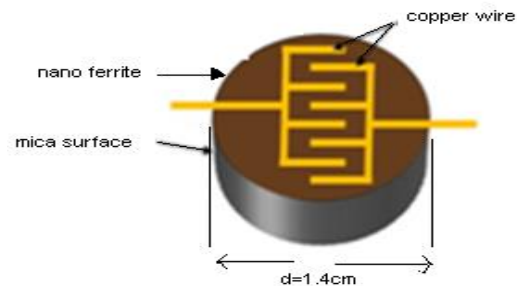


شکل (۴): شمای دستگاه تست حساسه مورد استفاده

#### ۲-۵- طرز کار با دستگاه تست حساسه

باید حساسه را در محل آن، یعنی روی گرم کن حساسه طوری قرار داده که پشت آن کاملاً به سطح گرم کن تماس داشته باشد و سپس دو سر سیم های حساسه توسط گیره های سوسماری به برد الکترونیکی رابط وصل می‌گردد. بعد از وصل تغذیه، دمای مورد نظر آزمایش را که معمولاً از ۱۰۰ درجه تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد توسط دستورالعمل خود دستگاه تنظیم می‌کنند و بعد از اطمینان از دمای مورد نظر محلول گازی هدف نظیر اتانل را از طریق دریچه شماره یک تزریق می‌کنند که در

بدون اینکه دو سر آن هیچ ارتباط الکتریکی با هم داشته باشند. (۵ سانتیمتر از دو طرف قرص، سیم به هم تابیده شده باید داشته باشد)، سپس قرص آماده شده را در جای مخصوص قرص در دستگاه پرس دستی قرار داده و به مقدار ۰/۲ گرم از پودر آماده شده را روی آن ریخته و بعد از جایگذاری در دستگاه پرس، شروع به وارد کردن نیرو به دسته پرس کرده و به مدت نیم ساعت گذاشته تا در این حالت قرار گیرد و ذرات پودر خوب به هم چسبیده و به سطح قرص میکا متصل شوند تا حساسه مورد نظر ساخته گردد. باید دو سر حساسه را با اهم متر تست کرده و مقدار پهنایت را نشان دهد. در شکل (۳) شماتیک قرص تهیه شده در آزمایشگاه همراه با اجزای تشکیل دهنده آن به نمایش در آمده است.



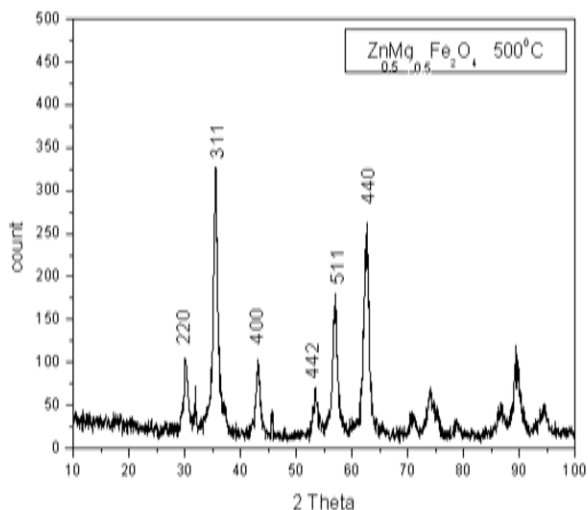
شکل (۳): شماتیک قرص تهیه شده در آزمایشگاه

#### ۲-۴- دستگاه تست حساسه

برای تست حساسه ها نیاز به یک محیط آزمایشگاهی قابل کنترل داشته که بتوان شرایط مختلف دمایی و رطوبتی را ایجاد کرده تا پاسخ حساسه به گازهای هدف با کمترین میزان خطا حاصل گردد. به همین منظور در آزمایشگاه این دستگاه مونتاژ گردید، که از مشخصات آن می‌توان به حجم پنج لیتری آن و همین طور بدنه پلی کربنات که هیچ گونه چسب کاری روی بدنه آن انجام نشده و یک محفظه دیگر برای قرار دادن حساسه داخل آن بر روی گرم کن تا دمای ۳۵۰ درجه و یک دریچه که توسط یک جک پنوماتیکی با کمترین ضربه ارتباط بین دو محفظه را برقرار می‌کند، تا گاز هدف توسط حساسه مورد تست واقع گردد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{رابطه ۲})$$

در این رابطه  $D$  متوسط اندازه کریستال نانوذرات فریت،  $\lambda$  طول موج،  $\theta$  زاویه پراش،  $\beta$  پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم می‌باشد. که با استفاده از این رابطه متوسط اندازه نانوذرات فریت بالا، ۲۴ نانومتر محاسبه گردید.



شکل (۵) نمودار پراش پرتو ایکس (XRD) ترکیب در دمای (۵۰۰°C) به مدت ۳ ساعت

**۳-۲- نتایج طیف نگاری فلوئورسانس پرتو ایکس (XRF)**  
در طیف نگاری فلوئورسانس پرتو ایکس، از روش طیف نشری پرتو ایکس برای تجزیه لایه‌های سطحی استفاده می‌شود. این تکنیک توانایی انجام آنالیز عنصری به صورت کیفی و نیمه کمی نمونه‌ها به خصوص نمونه‌های معدنی را داراست. این آزمایش تاییدی بر عناصر اصلی تشکیل دهنده ترکیب فریت روی منیزیم می‌باشد، که طبق جدول (۱) عناصر اصلی ترکیب یعنی نسبت عناصر آهن، منیزیم و روی با فرمول پیشنهادی  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  مطابقت می‌کند. یکی شدن این نسبت در عدد ۰/۲ تاییدی بر صحت نسبت تئوری و عملی است.

این زمان دو دریاچه دیگر بسته می‌باشند. بعد از تزریق محلول، توسط گرم کن و فن محفظه به مدت سه دقیقه به گاز تبدیل شده سپس توسط فرمان روی نرم افزار دریاچه بین دو محفظه باز شده و گاز هدف توسط حساسه مورد تست واقع می‌گردد. این کار نیز سه دقیقه طول می‌کشد و مجدداً دریاچه را با فرمان نرم افزار بسته و می‌گذارند به مدت پنج دقیقه عملیات ادامه یابد تا نمودار حساسه کامل گردد. و منحنی ولتاژ-زمان را می‌توان از این اطلاعات بدست آورد.

### ۳- نتایج و بحث

برای پودر تهیه شده، جهت بررسی تغییرات فازی و همچنین بررسی فرایند سنتز از طیف نگاری پراش پرتو ایکس (XRD)، همچنین به منظور بررسی نانو سایز بودن و بررسی ریز ساختار دقیق پودر تولید شده، از میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده گردید. جهت تایید نسبت مواد اصلی تشکیل دهنده پودر تهیه شده از آزمایش طیف نگاری فلوئورسانس پرتو ایکس (XRF) بهره برده شده است.

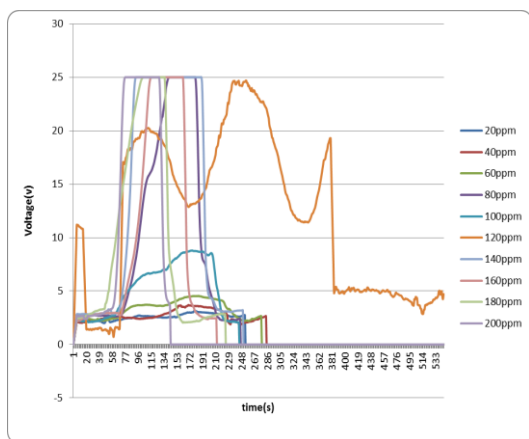
### ۳-۱- نتایج طیف نگاری پراش پرتو ایکس (XRD)

مشخصه دستگاه XRD ساخت آلمان شرکت Bruker D8 Advance (تیوب مس و  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) می‌باشد. به منظور بررسی فاز نانو ذرات فریت حاصله نمونه پس از سه ساعت حرارت دهی در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد طیف نگاری پراش پرتو ایکس از ترکیب مذکور گرفته شد. که مطابق شکل (۵) پیک‌های بوجود آمده در محل‌های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۴۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) بیانگر تشکیل ساختار تک فاز اسپینل مکعبی برای فریت منیزیم روی است. از طرفی می‌توان اندازه نانو ذرات فریت فوق را توسط فرمول دبا - شرر از روی بزرگترین پیک نمودار یعنی پیک مربوط به (۳۱۱) محاسبه نمود. که رابطه آن عبارت است از:

۲- آزمایش‌هایی که در گستره دمایی ۱۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد روی هر یک از حلال‌های هدف بالا با غلظت 200ppm صورت گرفت. همان‌طور که خواهیم دید بهترین دمای واکنش ۳۰۰ و ۳۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد، که در ادامه شرح داده خواهد شد.

### ۳-۵- بررسی اثر تغییرات غلظت روی نانو حساسه

طبق همان زمانبندی که در مرحله فوق ذکر شد از هر نوع حلال گازی از غلظت ۲۰ ppm تا ۲۰۰ ppm مورد آزمایش قرار گرفت، که نتایج زیر حاصل گردید.



شکل (۷): واکنش حساسه به غلظت‌های مختلف متانل

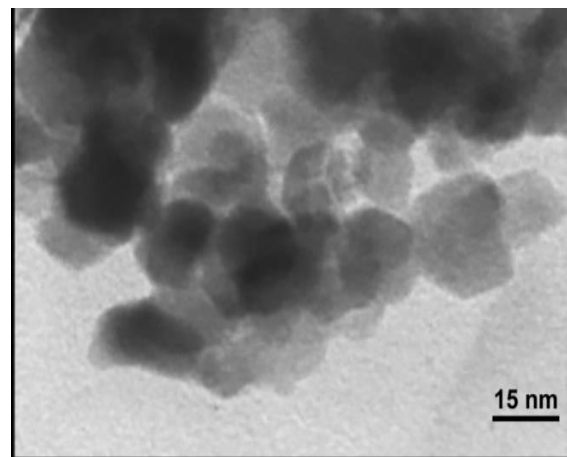
مطابق شکل (۷) با افزایش غلظت متانل، واکنش حساسه نیز رو به افزایش گذاشته به طوری که از ۱۰۰ ppm شروع به واکنش کرده تا در ۱۲۰ ppm به آرامی به اشباع می‌رسد (سطح اشباع ۲۵۷ می‌باشد). در نمودار شکل (۸) نیز برای استونیتریل مشابه روندی مشابه دیده می‌شود. که در خصوص استونیتریل از غلظت ۱۰۰ ppm شروع به واکنش کرده و از ۱۲۰ ppm به آرامی به اشباع می‌رسد.

جدول (۱): نتایج آزمایش طیف نگاری فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

Ions	Primary Atomic Stoichiometric Ratio	Stoichiometric Ratio From XRF
Mg/Fe	۰/۲۵	۰/۲۱
Zn/Fe	۰/۲۵	۰/۲۳

### ۳-۳- نتایج آزمایش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

در شکل (۶) تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات فریت روی منیزیم آورده شده است. بررسی این تصویر تشکیل نانو ذرات با اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر را تایید می‌کند.

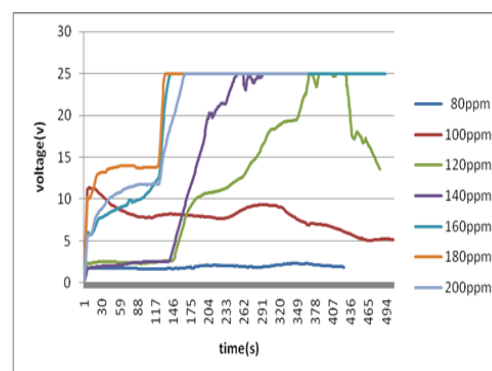
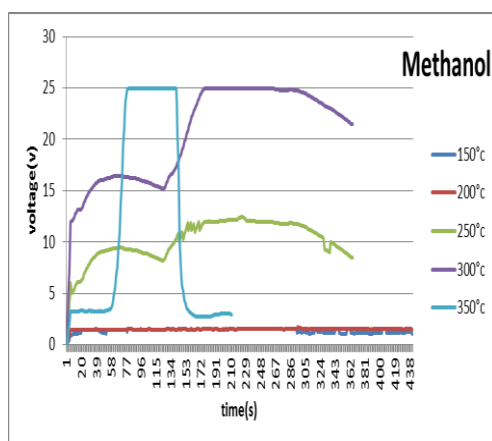


شکل (۶): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به نانو ذرات فریت روی منیزیم

### ۳-۴- تفسیر نتایج بدست آمده

در این پژوهش نانو حساسه فریت روی منیزیم در برابر حلال‌های گازی نظیر متانل، استونیتریل، کلروفرم، اتانل و استن مورد آزمایش قرار گرفت. این آزمایشات شامل دو مرحله می‌باشند که عبارتند از:

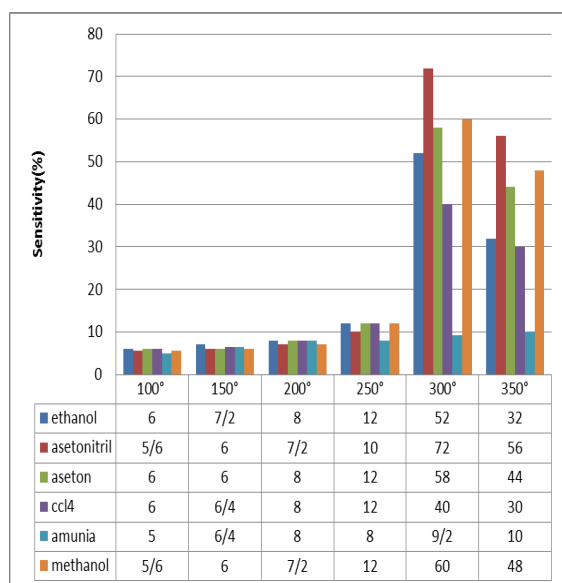
۱- آزمایش‌هایی که در غلظت‌های مختلف از هر حلال گازی از 20 ppm تا 200 ppm را شامل می‌شود، انجام پذیرفت. که به بررسی آنها خواهیم پرداخت.



شکل (۸): واکنش حساسه به غلظت های مختلف استونیتریل

شکل (۱۰): واکنش نانو حساسه به تغییرات دمایی در غلظت 200ppm متانل

در شکل (۱۱) حساسیت پذیری نانو حساسه به حلال های مختلف در دمای بین ۱۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد آورده شده است، که نشان می دهد حساسیت پذیری نانو حساسه به استونیتریل در دمای ۳۰۰ و ۳۵۰ درجه سانتیگراد بالاتر از سایر حلال های گازی می باشد و بالاترین حساسیت در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد حاصل می شود.

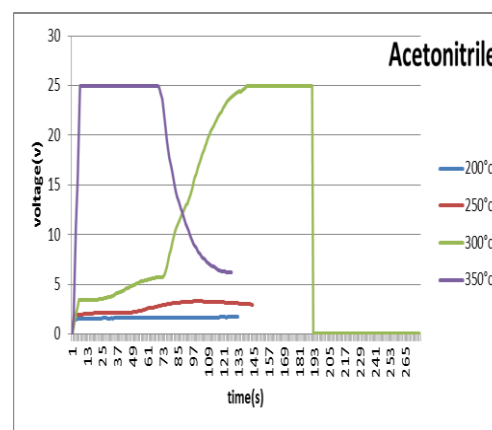


شکل (۱۱): مقایسه حساسیت پذیری نانو حساسه به حلال های مختلف در

دمای بین ۲۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد

### ۳-۶- بررسی تغییرات دمایی روی نانو حساسه

مطابق نمودارهای شکل های (۹) و (۱۰) که توسط داده های نرم افزار تهیه و رسم گردیده، روی دو نوع حلال گازی استونیتریل و متانل بررسی انجام گرفته است. در این نمودارها پس از تزریق حلال گازی به دستگاه تست، دریاچه باز شده تا به مدت ۳ دقیقه حساسه در معرض گاز هدف قرار گیرد، سپس دریاچه بسته شده و به مدت ۵ دقیقه تست ادامه یافته تا نمودار به حالت عادی بازگردد. همان طور که دیده می شود عکس العمل سنسور به گاز از دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به بالا آغاز می شود.



شکل (۹): واکنش نانو حساسه به تغییرات دمایی در غلظت 200ppm

استونیتریل



solution combustion method”, journal of alloys and compounds, Vol. 578, pp. 103-109, 2013.

- [5] J. P. Viricelle, A. Valleron, C. Pijolat, P. Breuil & S. Ott, “Gas Sensors Based on Tin Dioxide for Exhaust Gas Application, modeling of response for pure gases and for mixtures”, *Procedia Engineering*, Vol. 47, pp. 655 – 658, 2012.
- [6] K. Jaroslaw, A. Brandenburg, A. Grob & M. Ralf, “Novel tube-type LTCC transducers with buried heaters and inner electrodes for high temperatures gas sensors”, *Procedia Engineering*, Vol. 47, pp. 60 –63, 2012.
- [7] A. Ponzoni, A. Depari, E. Comini, G. Faglia, A. Flamminib & G. Sberveglieri, “Response dynamics of metal oxide gas sensors working with temperature profile protocols”, *Procedia Engineering*, Vol. 25, pp. 1173 – 1176, 2011.
- [8] C. Nai-Sheng, Y. Xiao-Juan, E. Sheng & L. J. Huang, “Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds  $MFe_2O_4$  (M=Cu,Zn,Cd and Mg)”, *Sensors and Actuators*, Vol. 66B, pp. 178–180, 2007.
- [9] A. Manikandan, J. Judith Vijaya, L. John Kennedy & M. Bououdina, “Structural, optical and magnetic properties of  $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  nanoparticles prepared by microwave combustion method”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1035, pp. 332–340, 2013.
- [10] P. Gwizdz, A. Brudnik & K. Zakrzewska, “Temperature modulated response of gas sensors array - humidity interference”, *Procedia Engineering*, Vol. 47, pp. 1045 – 1048, 2012.
- [11] A. Al-Sharifa & M. Abo-AlSondos, “Structural and Magnetic Properties of  $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$  Ferrites”, Vol. 2, pp. 61-72, 2008.
- [12] V. J. Mohanraj & Y. chon, “Nanoparticles-A Review”, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, Vol.5, No. 1, pp. 561-573, 2006.
- [13] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenho & C. J. O'Connor, “Recent Advances in the liquid- phase syntheses of Inorganic Nanoparticles”, *chem. Rev*, Vol.104, pp. 3893-3946, 2004.
- [14] B. Kavlicoglu, “synthesis of surface modified ferrifluid”, Ph.D thesis, university of Nevada, Reno, 2005.

#### ۴- نتیجه گیری

تشکیل ساختار نانو ذرات فریت روی منیزیم توسط آزمایش های طیف نگاری پراش پرتو ایکس (XRD) مورد تایید قرار گرفت. سپس جهت تایید نسبت مواد اصلی تشکیل دهنده پودر تهیه شده از آزمایش طیف نگاری فلوئورسانس پرتو ایکس (XRF) بهره برده شده است. تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) نیز به وجود آمدن نانوذرات در مقیاس زیر ۵۰ نانومتر را تایید نمود. در مطالعات حساسیت پذیری مشخص شد که با افزایش دما، پاسخ حساسه نیز بهتر شده به طوری که بهترین پاسخ در دمای ۳۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد به دست می آید. از طرفی هر چه غلظت حلال ها بیشتر شود پاسخ حساسه نیز بهتر شده تا به اشباع برسد. بهترین پاسخ حساسه در این مطالعه برای نمونه استونیتریل و بعد متانل به دست آمده است.

#### ۵- سپاسگزاری

نویسندگان وظیفه خود می دانند از تمام مسئولین محترم دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی و تمام افرادی که آنها را در انجام این پژوهش یاری نمودند کمال تشکر را داشته باشند.

#### ۶- مراجع

- [1] S. A. Hooker, “nano technology advantages applied to gas sensor development”, the nanoparticles conference proceeding, 2002.
- [۲] آ. وحیدیان، ع. سعیدی و م. ع. گلغندار، "اثر متغیرهای رسوب دهی بر فرایند رسوب دهی الکتریکی پالسی کامپوزیت نانو ساختار FeNi-WC"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال دهم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۵.
- [۳] ا. زارعی، ا. منشی و ع. صفر تلوری، "تولید نانو کامپوزیت حاصل از دو پیوند دهنده اکسی کلرید منیزیم و تری پلی فسفات سدیم و اکسید روی به همراه نانوسیلیس"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال هشتم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۹۳.
- [4] C. Choomani, G. P. Hushan Nagab, S. Ashoka, B. Daruka Prasad, B. Rudraswamy & G. T. Chanrappa, “Structural and Magnetic studies of  $Mg_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$  nanoparticles prepared by a

- ferrite particles”, *Sensors and Actuators*, Vol. 162B, pp. 229–236, 2012.
- [25] R. Deepshikha, K. Rajnish & R. K. Pandey, “Fabrication of  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0, 0.5$  and  $1$ ) nanoparticles gas sensor for some reducing gases”, *Sensors and Actuators*, Vol.199A, pp. 236–240, 2013.
- [26] V. D. Kapsea, S. A. Ghosha, F. C. Raghuvanshib & S. D. Kapse, “Nanocrystalline spinel  $Ni_0.6Zn_0.4Fe_2O_4$ : A novel material for H<sub>2</sub>S sensing”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, pp. 638–644, 2009.
- [27] O. Casals, T. Becker, P. Godignon & A. Romano-Rodriguez, “SiC-Based MIS Gas Sensor for High Water Vapor Environments”, *Procedia Engineering*, Vol. 25, pp. 1321 – 1324, 2011.
- [28] M. Karmakar, B. Mondal, M. Pal & K. Mukherjee, “Acetone and ethanol sensing of barium hexaferrite particles: A case study considering the possibilities of non-conventional hexaferrite sensor”, *Sensors and Actuators*, Vol. 190B, pp. 627–633, 2014
- [29] K. Mukherjee & S. B. Majumder, “Synthesis of embedded and isolated  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  nano-tubes and investigation on their anomalous gas sensing characteristics”, *Sensors and Actuators*, Vol. 177B, pp. 55–63, 2013.
- [30] A. Manikandan, J. Vijaya, M. Sundararajan, C. Meganathan, L. Kennedy & M. Bououdina, “Optical and magnetic properties of Mg-doped  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method”, *Superlattices and Microstructures*, Vl. 64, pp. 118–131, 2014.
- [31] C. Choodamani, G. P. Nagabhushana, B. Rudraswamy & G. T. Chandrappa, “Thermal effect on magnetic properties of Mg-Znferrite nanoparticles”, *Materials Letters*, Vol. 116, pp. 227–230, 2014.
- [32] K. Mukherjee & S. B. Majumder, “Promising methane-sensing characteristics of hydrothermal synthesized magnesium zinc ferrite hollow spheres”, *Scripta Mat+erialia*, Vol. 67, pp. 617–620, 2012.
- [15] P. Berger, “preparation and properties of an aqueous ferrifluid”, *education Journal of chemical*, Vol.76, pp. 943-948, 1999.
- [16] K. Mukherjee & S. B. Majumder, “synthesis of embedded and isolated  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  nano-tubes and investigation on their anomalous gas sensing characteristics”, *sensor and actuators*, Vol. 177B, pp. 55-63, 2013.
- [17] V. Kassabova-Zhetcheva & L. Pavlova, “synthesis and characterization of Mg-Zn ferrite/sio<sub>2</sub> composites with high magnetic losses”, *journal of the university of chemical technology and metallurgy*, Vol. 47, pp. 263-268, 2012.
- [18] S. Kumar, A. Sharma, M. B. Singh & S. P. Sharma, “Synthesis of magnesium-zinc nano ferrites by using Aloe vera extract solution and their structural and magnetic characterizations”, *Archives of Physics Research*, Vol. 5, No. 1, pp. 18-24, 2014.
- [19] C. Choodamani, G. P. Nagabhushana, S. Ashoka, B. Daruka Prasad, B. Rudraswamy & G. T. Chandrappa, “Structural and magnetic studies of  $Mg_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$  nanoparticles prepared by a solution combustion method”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 578, pp. 103–109, 2013.
- [20] K. Mukherjee & S. B. Majumder, “Hydrogen sensing characteristics of nanocrystalline  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  thin film: Effect of film thickness and operating temperature”, *international journal of hydrogen energy*, Vol. 39, pp.1185 -1191, 2014.
- [21] M. Khairy, “Polyaniline– $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$  ferrite core–shell composite: Preparation, characterization and properties”, *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 608, pp. 283–291, 2014.
- [22] K. Surender, J. Tukaram, P. Shinde & N. Vasambekar, “Microwave synthesis and characterization of nano crystalline Mn-Zn ferrites”, *Adv. Mat. Lett*, Vol. 4, No. 5, pp. 373-377, 2013
- [23] Y. Caog, J. Dianzeng, H. Pengfei & W. Ruiying, “One-step room-temperature solid-phasesynthesis of  $ZnFe_2O_4$  nanomaterials and its excellent gas-sensing property”, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 2989–2994, 2013.
- [24] K. Mukherjee & S. B. Majumder, “Synthesis process induced improvement on the gas sensing characteristics of nano-crystalline magnesium zinc