

سال بیست و چهارم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۵، از صفحهٔ ۲۹۷ تا ۳۰۸



اثر دمای بازپخت بر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و کاتالیستی نانوذرات فریت مس- روی

حجت خدری'، احمد قلیزاده'*، عظیم ملکزاده'

۱ – گروه فیزیک، دانشگاه علوم پایه دامغان، دامغان ۲ – گروه شیمی، دانشگاه علوم پایه دامغان، دامغان (دریافت مقاله: ۹۴/۳/۱۶، نسخه نهایی: ۹۴/۶/۳۰)

چکیده: در این پژوهش، نانو ذرات $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش پیش ماده سیترات و بازپخت در ۲۰۰، ۲۰۰ و C° و S° تهیه شدند. ویژگیهای ساختاری نمونهها به روش پراش پودری پرتو X و طیفسنجی فروسرخ بررسی شدند. سرشتییابی ساختاری نمونهها با استفاده از نرمافزار *Pert ی* و نرمافزار *Fullprof* شاهدی بر تشکیل ساختار مکعبی بی حضور فاز ناخالصی است که با طیفهای *FT-IR* تأیید شده است. مقادیر اندازهی متوسط بلورکها و پارامتر شبکهای محاسبه شده، کمترین مقدار را برای نمونه بازپختی در دمای C° ۰۰۲ نشان داد. گاف انرژی نواری نمونهها نیز با استفاده از ضریب جذب براورد شد. در شرایط واکنشی مشابه، نمونهی باز پخت شده در دمای C° ۰۰۲ بهترین عملکرد کاتالیستی را برای اکسایش منواکسید کربن و اتان به دلیل اندازهی بلورک، کوچکتر نشان میدهد.

واژههای کلیدی: فریت مس-روی؛ آلایندههای هوا؛ نانوکاتالیست؛ اکسایش CO؛ C₂H₆ .

مقدمه

در سالهای اخیر، نانو ذرات فریت اسپینل به دلیل ویژگی منحصربهفرد، موضوع پژوهش بسیاری از پژوهشگران و دانشمندان در زمینهی فناوری نانو است. فریتهای اسپینل دارای فرمول عمومی $O_{i}^{+2}B_{i}^{2}[F^{2+}]$ هستند که در آن Aکاتیونهای فلزی دو ظرفیتی مانند Cu هستند که در آن یون سهظرفیتی Fa است [1-3]. ویژگیهای ساختاری، الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی فریتهای اسپینل به اتمها و توزیع آنها در جایگاههای A و B اسپینل وابسته است [Y]. در این گروه، نانو ذرات فریت مس وی دارند که در مقایسه با فریت-این گروه، نانو ذرات فریت مس وی دارند که در مقایسه با فریت-این گروه، نانو ذرات فریت مس دروی (-14, ای در -14). ویژگی مواد مغناطیسی نرم بسیار اهمیت دارند که در مقایسه با فریت-این گروه، نانو ذرات فریت مس وی شبیه به رفتارهای مغناطیسی، مای اسپینلی دیگر، کاربردهای بیشتری دارند [-14]. ویژگی مواد مغناطیسی نرم بسیار اهمیت دارند که در مقایسه با فریت-یانو ذرات فریت مس وی شده بیشتری دارند [-14]. ویژگی مواد مغناطیسی نرم بسیار اهمیت دارند که در مقایسه با فریت-یاتو درات فریت مس وی روی شبیه به رفتارهای مغناطیسی، کاتالیستی و حسگرهای گازی به شدت به نسبت مولی می و تا و روش ساخت وابسته است [17].

که بهطورکلی مغناطیسی هستند و بهراحتی میتوان پس از پایان واکنش، آنها را با استفاده از یک آهنربا بازیافت و بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری، مورد استفاده دوباره قرار داد. اخیرا مشاهده شده است که با افزایش جاینشانی SC در فریت نیکل – کبالت، درصد تبدیل استون، بنزن و پروپان افزایش میابد [1۵]. همچنین نانو ذرات فریت کبالت در اندازههای مختلف 100 - ۲۰ در واکنش کاتالیزوری تبدیل CO به CO مورد استفاده قرار گرفت و این نتیجه به دست آمد که نانوذرات فریت کوچکتر دارای سطح مؤثر ویژه بیشتر و ویژگیهای فریت کوچکتر دارای سطح مؤثر ویژه بیشتر و ویژگیهای کاتالیستی بهتر هستند [۱۶]. لو و چانگ [۱۷]، ویژگی کاتالیستی انواع فریت ها در تبدیل CO به CO2 را بررسی کاتالیستی انواع فریت ها در تبدیل CO به 20 را بررسی کردند و نشان دادند که فریت مس ($Ca_xFe_{3-x}O_4$) دارای بالاترین درصد تبدیل است.

همچنین در این بررسی، بیشترین درصد تبدیل CO به همچنین در این $\frac{x}{r-x} = \frac{1}{r_{.0}}$ مشاهده شد. در میان ازای نسبت مس به آهن

*نويسنده مسئول، تلفن: ۹۸۲۳۲۵۲۳۵۳۱۳ + ، نمابر: ۹۸۲۳۲۵۲۳۵۳۱۳ +، پست الکترونیکی: ah_gh1359@yahoo.com

ترکیبهای گروه Cu_{1-x}Zn_xFe₂O₄، نمونه Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ دارای بیشترین مغناطش اشباع و بهترین ویژگی کاتالیستی هستند [۲۰–۲۰]. در ساخت نانوذرات Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ معلوم شد که اندازهی بلورک، ریختشناسی و فازهای بلوری به شدت به روش ساخت وابستهاند [۱۹]. برای مثال، نتایج بررسیهای کاتالیستی نانوذرات Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ تهیه شده به روش همرسوبی، بیشترین درصد تبدیل را برای هر نمونه آنیلین نشان میدهد [۱۳].

فریت مس-روی تاکنون به روشهای استاندارد حالتجامد [۹]، روش احتراق ماکروویو [۱۰]، پخت سرامیکی [۱۲]، هم-رسوبی [۱۳–۱۴]، فرایند گرمابی [۱۸]، سل-ژل خوداحتراقی [۵] و ... تولید شده است. پخت در دمای بالا اغلب برای ساخت نانوذرات فریت کپهای از طریق واکنش حالت جامدی انجام میشود درحالیکه برای کاربردهای کاتالیستی نیاز به روشهای فرایند گرمانی یا پیشماده سیترات است. در این پژوهش از روش پیشماده سیترات برای ساخت نانو ذرات دمای پایین، تولید نانوذراتی با اندازه ریز دانه کوچکتر را امکان پذیر می سازد. پس از ساخت نمونهها به روش پیشمادهی سیترات، تأثیر دمای پخت در هوا بر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و کاتالیستی آنها مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

مواد و روشها

برای ساخت نانو ذرات $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ از روش پیش ماده سیترات استفاده شد. مواد اولیه شامل نمکهای نیترات آهن سیترات استفاده شد. مواد اولیه شامل نمکهای نیترات آهن ($Pe(NO_3)_2.9H_2O$)، نیترات روی ($Cn(NO_3)_2.9H_2O$) و نیترات مس ($Pe(NO_3)_2.3H_2O$) بر پایه ی عنصر سنجی مطلوب، توزین شدند. سپس هر کدام را به ترتیب در آب مقطر حل کرد، تا محلول نیتراتها به دست آید. پس از آن اسیدسیتریک با نسبت مولی، مشخص توزین شده و در آب مقطر حل کرده و به محلول نیتراتها اضافه شد. اسید سیتریک به عنوان عامل تعلیقی [شناوری] به کار می رود. در این محلول مجموع مول یونهای نیترات برابر با اسید سیتریک، نسبت ۱:۱، است. محلول حاصل به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اتاق به وسیله است. محلول حاصل به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اتاق به وسیله زمان قهوهای رنگی به دست آید. ژل حاصل به مدت ۲ شفاف قهوهای رنگی به دست آید. ژل حاصل به مدت ۲

شبانهروز در کوره C $^{\circ}$ ۸۰ کاملاً خشک شد تا پیشمادهی سیترات آماده شود. در این مرحله، کل پیشمادهی سیترات به دست آمده به سه بخش مساوی تقسیم و هر یک جداگانه در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و C° ۶۰۰ در کوره-ی الکتریکی به مدت سه ساعت در هوا بازپخت شدند.

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج $Cu-K\alpha$ مدل Advanced D8 با تابش $Cu-K\alpha$ بر تابش Advanced D8 محهز به منبع AXS kV) $Cu-K\alpha$ به منبع $\tau = \tau - \Lambda^o$ و گر گرفت. \mathcal{T} و Λ^m و Λ^m با طول موج \hat{A} مجهز به منبع Λ^n و با فیلتر نیکل در \mathcal{T} و Λ^m ($\pi^n \alpha$) با طول موج \hat{A} Λ^n با استفاده از بسته دمای اتاق ثبت شد. اطلاعات روی RD با استفاده از بسته \mathcal{T} برای \mathcal{T} و نرمافزار \mathcal{T} \mathcal{T} با استفاده از بسته \mathcal{T} به منظور بررسی قرار گرفت. \mathcal{T} به منظور بررسی ساختار و محاسبه میانگین اندازه به منظور بررسی ساختار و محاسبه میانگین اندازه \mathcal{T} با محاسبه \mathcal{T} با استفاده از روش \mathcal{T} با محاسبه \mathcal{T} با \mathcal{T} بر \mathcal{T} بو \mathcal{T} با استفاده از روش \mathcal{T} با محاسبه \mathcal{T} برسی شد. درجه \mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T} \mathcal{T} نمونه بیناب سنجی فروسرخ بررسی \mathcal{T} $\mathcal{T$

RXI طیف فروسرخ نمونهها با *FT-IR* پرکین- المر مدل *RXI* در گسترهی ^(۳) معرفه به در گستره ای همراه پتاسیم برمید (*KBr*) با فشار ۱۰ تن با پرس تهیه شد.

به منظور آزمون کاتالیزورهای تهیه شده، از هوا به عنوان اکسنده همراه با گاز شبیه سازی شده اگزوز در نسبت حجمی مشخص استفاده می شود. برای بررسی ویژگی کاتالیستی نمونه-ها، از GC-2000، نرم افزارهای TGF¹-GC و Peak simple ها، از محاسبه سطح زیر نمودار گازهای تبدیل شده) استفاده شد. برای آماده سازی کاتالیزور، پودر تهیه شده در هر سه دما، به شد. برای آماده سازی کاتالیزور، پودر تهیه شده در هر سه دما، به مدت ۲۰ ثانیه و با استفاده قرص ساز *II* در فشار ۱۰ نیوتن روی الک آزمایشگاهی در اندازهی ۱۰۰–۶۰ مش (تعداد ذرات در واحد سطح) انجام شد. پس از تنظیم دبی گاز اگزوز در واحد سطح) انجام شد. پس از تنظیم دبی گاز اگزوز مشامل ۲۰۰ میلی گرم کاتالیزور قرار داده شده روی پشم

¹⁻ Teif Gostar Faraz

۲۹۹

سرامیک در راکتور واقع درون کوره عبور میکند. آنالیز محصولات با نمونه گیری و تزریق به GC صورت گرفت. نخست گازهای واکنش گر از مسیر جانبی آنالیز شدند. سپس مخلوط گازی پس از عبور از روی کاتالیزور، برای آنالیز به GC تزریق و در دماهای مختلف انجام گرفت. به این صورت که پس از هر مرحله تزریق، دمای کوره تا اکسایش کامل گازهای اگزوز مدل CO و اتان (C_2H_6) افزایش مییابد. واکنشهای اکسایش کامل اجزای گاز اگزوز بنابر مدل زیر صورت گرفت.

 $CO + 1/2 O_2 \to CO_2 \tag{1}$

 $C_2H_6 + 7/2 \ O_2 \rightarrow 2 \ CO_2 + 3 \ H_2O$ (1)

برای شناسایی فراورده از کروماتو گرافی گازی استفاده شد. سیستم آنالیز مورد استفاده در این کار پژوهشی از گاز کروماتو گراف گازی مدل *GC-2000 شرکت* صنایع طیف گستر مجهز به متانایزر^۲ استفاده شد. این دستگاه شامل ستونی از فولاد زنگ نزن به طول ۴ متر، پر شده با فاز ثابت *-Porapack Q* است که دانه های پلیمری حفرهدار است که جذب و دفع گازها روی آن انجام شود. آشکارساز مورد استفاده از نوع ^{FID} بوده است. از آن جاکه این شناساگر برای شناسایی هیدرو کربن-هاست، برای شناسایی گازهای *OD* و *CO* از کاتالیزور متانایزر استفاده شد. این کاتالیزور در O^{0} ، O^{0} و C^{0} را به متان تبدیل می کند. این واکنش ها با گاز هیدروژن انجام می شود. لذا قار هیدروژن به عنوان گاز حامل استفاده شد، و خروجی ستون قارد متانایزر و سپس با آشکارساز یونیده کننده شعلهای شناسایی شد.

بنابراین فعالیت کاتالیزوری، درصد تبدیل گاز منواکسیدکربن و اتان از دمای محیط با افزایش دما تا اکسایش کامل گازهای اگزوز مدل CO و اتان (C₂H₆) با استفاده از آنالیز محصولات، بررسی شدند.

نتايج و بحث

بررسی ویژگی ساختاری

برای بررسی ویژگیهای ساختاری نمونهها از الگوهای پراش پرتو X استفاده شد. بررسیهای ساختاری با استفاده از بسته تجاری X'pert برای هر سه نمونه تشکیل ساختار اسپینل مکعبی با گروه فضایی Fd-3m بدون حضور فاز ناخالصی را

2- Methanizer

در اینجا از مقایسهای که با استفاده از میانگین اندازه ی بلورکهای نانو ذرات $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ بهدستآمده از دو روش شرر و هالدر-واگنر گزارش شده است. در هر دو روش، مقادیر β_{hkl} (پهنای کامل در نصف بیشینهی (FWHM) قله-های پراش) و θ از نتایج بهدستآمده از روش ریت ولد با استفاده از برنامه Fullprof مشخص شدهاند. همچنین مقادیر J_{hkl} (فاصلهی بین صفحات مجاور با شاخص میلر (hkl)) از معادلهی براگ $\lambda = 1_{l}\Delta^{\epsilon} \cdot \hat{A}$, با \hat{A} با $\lambda^{\epsilon} \cdot \hat{A}$

اندازهی بلور کها با استفاده از فرمول شرر:

 $\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} = \beta_{c}$ (۳) محاسبه ی شد که معادله ی پهن شد گی الگوی *XRD* وابسته به اندازه ی بلور ک را نشان می دهد. در اینجا *khl* پهنای کامل در نیم شدت بیشینه ی (*FWHM*) شدید ترین قله های مشخص شده روی شکل ۱، X ثابت شرر برابر با ۲۹٬۰۰ *D* اندازه ی بلور ک، \hat{A} ۲۰۵۴ ۶ ملول موج پرتو ایکس و θ زاویه ی براگ شدید ترین قله های مشخص شده روی شکل ۱ برای نانوذرات نمونه دمای Ω° ۲۰۰ به روش شرر را نشان می دهد. در این نمونه دمای Ω° ۲۰۰ به روش شرر را نشان می دهد. در این نمونه ها یک خط مستقیم است چنانکه که در شکل ۲ دیده می شود، شیب برازش خطی داده ها، اندازه بلور ک (*D*) را به ما می در این روش، افزایش پهنای قله به علت کاهش اندازه-

³⁻ Flammable Ionization Detector

⁴⁻ Joint Committee Powder Diffraction Standard



شکل ۱ الگوی پراش پرتو X فریت مس- روی در دماهای مختلف، نقطهها، دادههای خام مربوط به الگوی پراش، خط پر، الگوی پراش محاسبه شده، خطوط عمودی، مکان قلههای براگ ساختارهای مکعبی با گروه فضایی Fd-3m برای نمونهها را نشان میدهند. پایین ترین منحنی، مربوط به اختلاف بین الگوهای پراش ثبت شده و محاسبه شده است.



. شکل ۲ محاسبه اندازه بلورک نمونه بازیخت شده در دمای $\overset{\mathbf{r}}{C}$ ۴۰۰ به روش شرر

فرمول شرر برای تعیین اندازهی بلورک از توزیع خطی گاوسی استفاده می کند. انتظار می رود که فرمول شرر برای اندازهی بلور کهای بزرگتر از ۱۰ نانومتر معتبر باشد.

اطلاعات میکروکرنش (\mathfrak{F}) و اندازهی بلورک (D) از β_{hkl} و d_{hkl} با استفاده از روش هالدر-واگنر (H-W) به دست آمده d_{hkl} است. روش H-W تقریب زیر را ارائه میدهد [۲۱]:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \beta_{hkl} + \beta_G^2 \tag{f}$$

که $\beta_L \in \mathcal{G}$ به ترتیب عبارتند از مؤلفههای لورنتس و گاوسی. در روش H-W اندازهی بلورک و میکروکرنش به ترتیب با استفاده از توابع لورنتسی و گاوسی، شرح داده شدهاند [۲۲]. فرمول ارائه شده برای روش H-W به صورت زیر است:

 $(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2 = (1/D)(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*) + (\varepsilon/2)^2$ (۵) که در آن $\Lambda_{hkl}^* = 2sin\theta/\lambda$ و $\Lambda_{hkl}^* = \beta_{hkl}cos\theta/\lambda$ در این روش رسم نمودار β_{hkl}^*/d_{hkl}^* (محور) بر حسب ($\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*)$ (محور) مربوط به شدیدترین قلههای مشخص شده روی شکل ۱ یک خط راست با شیب مثبت و $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (ست که برای $\Gamma_{0.5}Fe_2O_4$ نشان داده شد. بازپخت شده در دمای C ۰۰۶ در شکل ۳ نشان داده شد. اندازهی بلورک (D) از وارون کردن شیب برازش خطی و میکروکرنش از ریشهی عرض از مبدأ به دست آمده است.

اندازهی بلورک محاسبه شده به دو روش شرر و هالدر-واگنر، میکروکرنش محاسبه شده به روش هالدر-واگنر، نسبت

.۲۲۲. / I۲۲. و پارامتر شبکهای a در جدول ۱ آمده است. افزایش دمای پخت علاوه بر کاهش پهنای قله های پراشی (افزایش اندازهی بلورک و در نتیجه کاهش میکروکرنش شبکه-ای)، سبب حرکت مکان قلهها به سمت زاویههای بیشتر (کاهش ثابت شبکه و حجم) می شود. اندازهی بلورک به دست آمده به روش هالدر-واگنر دقیقتر از روش شرر است، زیرا نقاط برازش شده در این روش به خط برازش نزدیکتر هستند. میانگین بلورک نمونههای بازپخت شده در دمای بالاتر، محاسبه شده به روش هالدر-واگنر، بزرگتر از مقادیر بدست آمده از نمونههای بازپخت شده در دمای پایین تر است. میکروکرنش با پهنای قله رابطهی مستقیم و با اندازه بلورک رابطه معکوس دارد. در اینجا افزایش بلورینگی (اندازهی بلورک) در اثر افزایش دمای بازپخت میتواند ناشی از کاهش سهم میکروکرنش شبکهای باشد. در مورد ذرات کوچکتر نسبت سطح به حجم بزرگ موجب کرنشها و واپیچشهایی در ساختار نزدیک به سطح مي كند.

از اینرو برای نانوذرات، اختلاف انرژی بین دو حالت یون-های Fe^{3+} اشغال کننده هر دو جایگاه چهاروجهی A و هشت-وجهی B انتظار میرود تا در مقایسه با اختلاف انرژی بین این دو وضعیت در مواد کپه ای کاهش یابد و در نتیجه سبب افزایش وارونگی شود [۲۳]. بنابراین، با کاهش بیشتر اندازه ذرات و افزایش نقش سطح، این تمایل وارونگی بیشتر میشود.



. H-W شکل ۲ محاسبه اندازهی بلورک نمونه بازپخت شده در دمای $\overset{\circ}{C}$ ۴۰۰ به روش

فرایند رخ دهنده طی گرمادهی، افزایش بلورینگی است که با

تصاویر SEM و TEM کاتالیست بازپختی در دمای [°]C

در شکل ۴ نشان داده شده اند. تصویر SEM نشان

مىدهد كه ساختار آن متخلخل است. افزايش پارامتر تخلخل،

تصویر TEM تشکیل نانو کاتالیزور با ابعاد (d) کمتر از

۱۰۰ نانومتر را نشان میدهد. نمودار توزیع اندازه ذرات این

کاتالیزور رسم شد و میانگین اندازه ذره (d_{TEM}) برای این

كاتاليست با استفاده از برازش توزيع اندازه ذرات با تابع توزيع

مقدار ۲۰ نانومتر بهدست آمد. اندازه ذره بهدست آمده از این

روش بزرگتر از دادههای حاصل از پراش پرتوایکس است که

می تواند ناشی از شکلهای مختلف نانوذرات (بهصورت کروی و

طیف فروسرخ نمونهها در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر مدهای نوسانی فروسرخ برای نمونهها در جدول۲ آورده شده

اند. با توجه به نظریهی گروه، اسپینل مکعبی بهنجار و وارون،

باید چهار نوار فروسرخ به نمایندگی از ۵٫، ۷۲، ۳۰ و ۷۴ داشته

 $P(d) = \frac{1}{d\sigma_d \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma_d^2} ln^2 \left(\frac{d}{d_{TEM}}\right)\right\}$

کاهش میکروکرنش و تغییرات وارونگی همراه است.

افزایش فعالیت کاتالیزور را بههمراه دارد.

تصاویر SEM و TEM

لگاریتم نرمال:

یا چند وجهی) است.

بررسي طيف فرو سرخ

(۴)

همچنین بنا بر گزارش های قبلی، افزایش وارونگی به سبب بازتوزیع کاتیونها در جایگاههای A و B در کاهش پارامتر شبکهای و پارامتر مکانی اکسیژن، ساختار اسپینل تأثیر دارد -هایگاه- Zn^{2+} به سبب انتقال کسری از یونهای Zn^{2+} به جایگاه-های هشتوجهی B و در نتیجه فشار به یونهای Fe^{3+} واقع در جایگاههای هشتوجهی B و انتقال آنها به جایگاههای چهاروجهی A، افزایش وارونگی برخلاف اولویتهای شیمیایی نتیجه میشود [۲۵]. از آنجا که یونهای Fe^{3+} با شعاع یونی کوچکتر (Å ۰٫۶۴)، جایگاههای هشتوجهی یونهای دوظرفیتی بزرگتر ۲²⁺ (۰٬۸۳ Å) کا اشغال می کنند در نتیجه کاهش پارامتر شبکهای به دلیل افزایش درجهی وارونگی، انتظار میرود [۱۱]. همچنین بنابر گزارشهای قبلی، کاهش نسبت نمونه بازپختی در دمای $\overset{\circ}{C}$ ۴۰۰ سبب افزایش $I_{rr.}$ / $I_{rf.}$ وارونگی این نمونه بازپختی در دمای C° ۲۰۰ و افزایش نسبت سبب کاهش $^{\circ}C$ در دمای $I_{
m rr.}$ / $I_{
m rr.}$ وارونگی نسبت به نمونه بازیختی در دمای $\overset{\circ}{C}$ می شود [۲۴]. باید توجه داشت که تأثیر جایگاههای هشتوجهی در ثابت شبکه $\sqrt{3}$ برابر جایگاههای چهاروجهی است [77]. بنابراین، دادههای جدول ۱ برای کاتالیستهای مورد بررسی نشان میدهند که طی افزایش دما تا C° ۴۰۰، افزایش وارونگی سبب کاهش پارامتر شبکهای میشود. در ادامه با افزایش دما تا ، ۶۰۰ ، با وجود کاهش جزئی وارونگی و برگشت تعداد کمی $^{\circ}C$ از یونهای Fe^{3+} و Zn^{2+} به ترتیب به جایگاههای B و Fe^{3+} حجم کاهش می یابد که می تواند ناشی از برایند تغییر همزمان دو جایگاه A و B باشد [77]. از بحث بالا می توان نتیجه گرفت که

نانو	دما (° <i>C</i>)	اندازه بلورک (نانومتر)		ميكروكرنش	ITT. / IFF.	ثابت شبکه <i>a</i>
كاتاليست		D_{Sch}	D_{H-W}	$\varepsilon_{H-W} imes 1 \cdot $		(A)
e_2O_4	۲۰۰	۱۵/۵۱	14,84	٨,٠٣	۰٫٨۶	٨,۴٠٨
Cu _{0.5} Zn _{0.5} F	4	۵۱٫۷	۱۹ _/ ۷۶	۵,۵V	۰,۷۶	٨,۴٠٧
	۶	٨٨,٢	۳۳٬۰۰	۴٬۵۳	٠٫٩٧	٨٫۴٠۴

جدول ۱ اطلاعات ساختاری و اندازهی بلورک نمونهها .

باشد.





شکل ۴ تصاویر (الف) SEM و (ب) TEM و (پ) توزیع لگاریتم نرمال ذرات به همراه برازش آن برای نمونه بازپختی در دمای [°]C۰.



نمونه	دما		بسامدها	
\mathcal{I}_4	°C	v_{i}	v_r	${\mathcal U}_{\mathcal F}$
₅ Fe ₂ (۲۰۰	۵۵۷	4.1	788
şZn _{0.}	4	۵۶۶	4	۲۳۵
$Cu_{0.}$	۶	۵۶۳	۳۹۷	749

جدول ۲ مقادیر مدهای نوسانی فروسرخ نمونهها.

 $Fe^{2+}-O^{2-}$ جایگاه هشتوجهی نسبت داده می شود [۱۱]. افزایش شدت این بسامد با افزایش دما نشان دهنده یافزایش مقدار Fe^{2+} است.

بررسي ويژگي اپتيكي

جذب اپتیکی یکی از ابزارهای مناسب برای فهم شکاف نواری مواد اپتیکی است. شکاف نوری نمونه ها با استفاده از مقادیر درآشامی (A) از طیف درآشامی آنها و محاسبهی ضریب درآشامی (α)، با استفاده از رابطه (Δ) و سپس جای نشاندن آن در رابطهی تاوک (P) برای نیمرساناهای با شکاف مستقیم وغیر مستقیم و برون یابی بخش خطی منحنی رسم شده بر حسب انرژی فوتون فرودی بدست می آید [Λ].

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \tag{(a)}$$

$$(\alpha h v)^2 = A\left(hv - E_g\right) \tag{(7)}$$

A معادل ضخامت سلول مورد استفاده، A معادل ضخامت سلول مورد استفاده، A درآشامی است که از روی طیف درآشامی اپتیکی بهدست میآید و hv انرژی فوتون فرودی است. با استفاده از برونیابی بخش خطی نمودار (ahv) بر حسب (hv) (شکل R را ببینید)، شکاف نواری نمونههای بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، ۲۰۰ و $^{\circ}$ شکاف نواری نمونههای بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، ۲۰۰ و $^{\circ}$ معادیر $^{\circ}$ مقادیر $^{\circ}$ مارا بودست آمده شکاف نواری نمونههای بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، به دست آمده شکاف نواری نمونههای بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، به در شکاف نواری نمونههای بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، ۲۰۰ و $^{\circ}$ شکاف نواری نمونهها تقریباً معاد مرای اندازه گیری مقادیر شکاف انرژی این نمونهها تقریباً به در ای بازون است که باید در شکاف نواری شده است که این یک اثر حبس کوانتومی است. شوند که منجر به کاهش چگالی ترازها، نازکتر شدن نوارها و در با کاهش اندازهی بایش خوالی ترازها، نازکتر شدن نوارها و در بنیچه باعث فاصله گرفتن بیشتر نوارهای ظرفیت و رسانش از هم می شود. این اثر یک پدیدهی کوانتومی است. در مقالات، می می شود. این اثر یک پدیده کوانتومی است.

بنا برگزارش، که سه نوار فروسرخ، اولی وابسته به سیستم چهاروجهی و هشتوجهی، چهارمی وابسته به ارتعاشهای شبکه است. بسامدهای v_1 حدود $v_2 \cdot cm^{-1}$ و v_2 در گستره بسامد ۳۹۳-۳۹۷ *cm⁻¹* وابسته به ارتعاشات یونهای آهن به ترتیب در دو جایگاه چهاروجهی و هشتوجهی قرار دارند [۲۷]. سومین بسامد v_{π} در گسترهی cm^{-1} ۳۳۹-۲۸۵ وابسته به ارتعاشات یونهای فلزی دو ظرفیتی جایگاه هشتوجهی و جایگاههای اکسیژن است. در نهایت، بسامد ارتعاشی شبکه، υ_۴، در گستره بسامد ۲۰۸ *cm*⁻¹ است [۲۷]. نتایج حضور سه بسامد υ_r ، υ_r و υ_r به ترتیب در پیرامون بسامدهای ۵۶۰، ۴۰۰ و ۲۵۰ *cm*^{-۱} و ۲۵۰ در طیف فروسرخ نمونهها، تأییدی بر تشکیل ساختار اسپینل نمونههاست. مقادیر مشاهده شدهی بسامد v_1 و v_7 برای فریت مس- روی دارای ساختار اسپینل مکعبی در مقالات دیگر نیز تأیید شده است [۵ و ۱۱]. پهن شدگی بیشتر این دو نوار حاکی از افزایش وارونگیست. بسامد در مؤلفههای ایتیکی KBr استفاده شده در v_{π} اندازه گیری، پنهان شده است. هیچ نوار جذبی که نشان دهندهی حضور ناخالصی در ساختار پودری نمونهها باشد در طیف فروسرخ بدست آمده مشاهده نشده است.

با استفاده از نتایج ساختاری، افزایش وارونگی با افزایش دما میتواند دلیل افزایش بسامد v_1 وابسته به ارتعاشهای یونهای آهن در جایگاه چهاروجهی و کاهش بسامد v_7 وابسته به ارتعاشهای یونهای آهن در جایگاه هشتوجهی باشد [۲۶]. باید توجه داشت که تغییرات بسامدهای فروسرخ با طول پیوند، باید توجه داشت که تغییرات بسامدهای فروسرخ با طول پیوند، رابطه عکس دارند. جابجایی کسری از یونهای $2n^{2+}$ بزرگتر و رابطه عکس دارند. جابجایی کسری از یونهای Fe^{3+} بزرگتر و پهاروجهی A سبب میشود تا طول باندهای جایگاههای هشتوجهی B و چهاروجهی A. بهترتیب افزایش و کاهش یابند. حضور بسامد پیرامون $7a \cdot cm$ به تشکیل نوار جدید جایگاه هشتوجهی وابسته است که به تشکیل نوار جدید ۳۰۵

شکاف نواری نانو ذرات $Cu_{I-x}Zn_xFe_2O_4$ را بین FeV ، تا Γ_1 T_1 T_2

بررسی ویژگی کاتالیستی

عملکرد کاتالیزورهای $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ در دماهای مختلف برای اکسایش منواکسیدکربن و اتان بهترتیب در شکلهای ۷ و ۸ نشان داده شده است. همچنین، نتایج آزمون عملکرد کاتالیستی کاتالیزورها، برای اکسایش ۱۰، ۵۰ و ۹۰ درصد CO و C_2H_6 در جدول ۳ خلاصه شده است.

از داده های جدول ۱ مشاهده می شود که دماهای لازم برای اکسایش منواکسیدکربن و اتان متفاوت است. اکسایش اتان و منواکسیدکربن، در اثر دو سازوکار متفاوت انجام می شود. چنین ادعایی در منابع و مراجع دیگر نیز تأیید میشود [۲۰،۲۹]. گزارش شده است که افزایش خصوصیات کاهشپذیری کاتالیزور در دماهای پایین از یکسو و پیوند و آزادسازی سریع اکسیژن در سطح کاتالیزور از سوی دیگر، دو فاکتور مهم و تعیین کننده در فرآیند اکسایش منواکسیدکربن محسوب میشود [۲۹].



 CO_2 شکل ۲ منحنی عملکرد کاتالیزورهای $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ بازپخت شده در دماهای مختلف برای تبدیل CO_2 به CO_2



 C_2H_6 شکل ۸ مقایسه عملکرد کاتالیزورهای $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ بازپخت شده در دماهای مختلف برای اکسایش

نانو كاتاليست	دما	دمای واکنش (CO° <i>C</i>)			دمای واکنش C ₂ H ₆ (°C)		
e_2O_4	$(^{\circ}C)$	٪۱۰	%۵+	۲۹۰	٪۱۰	٪۵۰	٪٩.
10.5F	۲۰۰	٩٠	17.	۱۳۵	۱۹۵	۳۴۹	421
0.5Zt	4	17.	۱۵۵	188	۲۸۵	347	440
Cu_{i}	۶	۱۸۰	7.4	۲۰۷	297	418	401

جدول ۳ نتایج عملکرد کاتالیزورهای $Co_{0.5} Fe_2 O_4$ در دماهای مختلف برای اکسایش CO و $C_2 H_6$

با استفاده از نتایج بهدست آمده، افزایش دما باعث کاهش خاصیت کاتالیستی نمونه، برای اکسایش منواکسیدکربن و اتان شده است. چنان که در بحث ساختاری بیان شد، با افزایش دما اندازهی بلورک نمونهها افزایش می یابد. افزایش اندازهی بلورک منجر به افزایش اندازه ذره و کاهش سطح مؤثر خواهد شد. هر چه اندازهی ذره کوچکتر باشد، نمونه ویژگی کاتالیستی بهتری از خود نشان میدهد، به این دلیل که سطح مؤثر ذره بزرگتر است. بنابراین نمونه یازپختی در دماهای کمتر از C° ۲۰۰، دارای ویژگی کاتالیستی بهتری در اکسایش اتان و منواکسیدکربن در دمای کمتر است که در هر دو مورد به اندازهی کوچکتر ذرات مربوط می شود. همچنین باید توجه داشت که افزایش دمای پخت میتواند اندکی در کاهش اکسیژنهای سطحی و در نتیجه افزایش دمای واکنش اکسایش اتان و منواکسیدکربن تأثیر بگذارد.

فرآیندی که به گفتهی پژوهشگران با سازوکار به اصطلاح زبرسطحی⁶ انجام می شود. بر خلاف سازو کاری که برای اکسایش منواکسیدکربن پیشنهاد می شود (سازوکار زبرسطحی)، گزارش شدهاست که فرآیند اکسایش اتان با سازوکاری موسوم به زیرسطحی صورت می گیرد که در این سازوکار، اکسیژنهای شبکه کاتالیزور عامل اصلی در تبدیل اتان به حساب می آید [۲۹]. با توجه به آنچه که گفته شد، اختلاف مشاهده شده مربوط به دماهای واکنش اکسایش منواکسیدکربن و اتان به این دلیل است که برای اکسایش اتان باید دمای واکنش نسبت به حالت اکسایش منواکسیدکربن افزایش یابد تا با جنبش اکسیژنهای شبکه و آمدن آنها به سطح فرایند اکسایش انجام شود.

⁵⁻ Suprafacial Reaction

⁶⁻ Intrafacial Reaction

۳۰۷

مراجع [۱] اکبری ف.، نیاییفر م.، حنطهزاده م.، "بررسی خواص Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_xFe₂₋ فریت Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_xFe₂₋ »، مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران ، سال بیست و سوم، شماره ۲.

[2] Jadhav P. A., Devan R.S., Kolekar Y.D., Chougule B.K., "Structural, electrical and magnetic characterization of Ni-Cu-Zn ferrite synthesized by citrate precursor method", Journal of Physics and Chemistry of solids, 70 (2009) 396-400.

[۳] منوچهری س.، عمیقیان ج.، مظفری م.، یوسفی م. ح.، "تهیهی نانوذرات فریت کبالت-روی و بررسی تغییرات دمای بستن با جانشانی روی به جای کبالت در میدان مغناطیسی متناوب با بسامدهای گوناگون"، مجله بلورشناسی و کانی-شناسی ایران ، سال بیستم، شماره ۱.

[4] Ramay S. M., Rafique H. M., Aslam H. M., Shar M. A., "Structural, Morphological, and Magnetic Characterization of Sol-Gel Synthesized MnCuZn Ferrites", Magnetics, IEEE Transactions, 50 (2014) 1-4.

[5] Thanit T., Ruangphanit A., Pecharapa W., "Structural and magnetic properties of nanocrystalline zinc-doped metal ferrites (metal= Ni; Mn; Cu) prepared by sol-gel combustion method", Ceramics International, 39 (2013) 239-243.

[6] Yanez-Vilar S., Sanchez-Andujar M., Gomez-Aguirre C., Mira J., Senarıs-Rodriguez M.A., Castro-Garcia S., "A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 (M=Mn, Co and Ni) nanoparticles", Journal of Solid State Chemistry, 182 (2009) 2685–2690.

[7] Boris Kharisov I., Rasika Dias H. V., Kharissova V., "*Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis*", Arabian Journal of Chemistry, 1878 (2014) 290.

[٨] کشفی م.، دادمهر و.، مرادلو ع.، معماریان ف.، "ساخت و مشخصه یابی نانوکریستالهای $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ و بررسی خصوصیات / پتیکی آن"، مقالهنامه کنفرانس فیزیک ایران (۱۳۹۳). [9] Muhammad A., Maqsood A., "Structural, electrical and magnetic properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites ($0 \le x \le 1$)", Journal of Alloys and Compounds, 460 (2008) 54-59. بنابر گزارش قبلی، از بررسی ویژگی کاتالیستی پنج ، $M_x Fe_{(3-x)}O_4$ (M = Cu, Zn, Mn, Ni) كاتاليزور فريت ، $\frac{x}{3-x} = \frac{1}{25}$ ، نمونه فریت مس به آهن $\frac{1}{25}$ بیشترین توانایی تبدیل CO به CO₂ را دارا، به طوریکه ۹۰ درصد تبدیل CO به وسیلهی نمونهی فریت مس در دمای مورت گرفت [۱۷]. همچنین فریت روی بدترین $100^\circ C$ فعالیت تبدیل را از خود نشان داد تا جایی که تا دمای $C^{\circ}C$ تبديل CO بهطور كامل انجام نشده بود. رفتار نمونهي بازپختي در دمای C° ۴۰۰، شبیه به نمونهی فریت مس با همان درصد مس در این گزارش بوده است. همچنین نانو ذرات فریت کبالت در اندازهی کوچک *nm* ۵۸ دارای ۵۰ درصد تبدیل CO در دمای $C^{\circ}C$ است [18]. این در حالی است که نمونههای بازیختی در دمای C° ۲۰۰ به خاطر داشتن اندازه دانههای کوچکتر و سطح موثر ویژهی بیشتر، بهترین توانایی تبدیل ۹۰ درصد CO به CO_2 را در دمای C° ۱۳۵ از خود نشان دادند. CO_2 اینچنین دمای پایین تبدیل در هیچ نمونهی فریت دیگری مشاهده نشده است.

برداشت

در این کار، نانو ذرات *Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄* به روش سیترات تهیه شدند. الگوی پراش پرتو X و طیف فروسرخ نمونهها، تشکیل ساختار اسیینل مکعبی فریت مس- روی بدون حضور فاز ناخالصی را تأیید میکند. برای محاسبهی میانگین اندازهی بلورک، روش H-W نسبت به روش شرر نتایج دقیقتری نشان میدهد. از نتایج ساختاری میتوان نتیجه گرفت که فرایند رخ دهنده طی گرمادهی، افزایش بلورینگی است که با کاهش میکروکرنش و تغییرات وارونگی همراه است. مقادیر مدهای نوسانی فروسرخ نمونهها حضور سه بسامد ۵٫ ۲ ۲ و ۷٫ را به ترتیب در اطراف بسامدهای ۵۶۰، ۴۰۰ و cm^{-1} نشان دادند که تغییرات بسامدهای υ_r ، υ_1 بر اساس تغییرات وارونگی تفسیر میشود. مقدار گاف نواری نمونهها با افزایش دما و افزایش اندازهی ذره، کاهش یافت. نمونهی بازیختی در دمای کمتر دارای کوچکترین اندازهی بلورک و بیشترین سطح موثراست که ویژگی کاتالیستی بهتری را برای اکسایش CO و C₂H₆ نشان میدهند. [21] Halder N. C., Wagner N. C. J., "Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements", Acta Crystallogr, 20 (1966) 312.

[22] Langford J. E., "International Conference Accuracy in Powder Diffraction II, National Institut of Standards and Technology", Special Publication, 846 (1992) 145.

[23] Atif M., Hasanain S.K., Nadeem M., "Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size", Solid State Communications 138 (2006) 416-421.

[24] Šepelák V., Wilde L., Steinike L., Becker L., "Thermal stability of the non-equilibrium cation distribution in nanocrystalline high-energy milled spinel ferrite", Materials Science and Engineering A 375–377 (2004) 865–868

[25] Mozaffari Eghbali M., Arani M., Amighian J., "The effect of cation distribution on magnetization of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) 3240-3244.

[26] Iyer R., Desai R., Upadhyay R. V., "Low temperature synthesis of nanosized $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites and their characterizations", Bulletin Materials Science, 32 (2009) 141–147.

[27] Eltabey M. M., El-Shokrofy K. M., Gharbia S. A., "Enhancement of the magnetic properties of Ni–Cu–Zn ferrites by the non-magnetic Al^{3+} -ions substitution", Journal of Alloys and Compound, 509 (2011) 2473-2477.

[28] Gholizadeh A., Tajabor N., "Influence of N₂and Ar-ambient annealing on the physical properties of SnO₂:Co transparent conducting films", Materials Science in Semiconducting Processing, 13 (2010) 162–166.

[29] Peña M. A., Fierro J. L. G., "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides", Chem. Rev. 101 (2001) 1981-2017.

[30] Cimino S., Lisi L., De Rossi S., Faticanti S., Porta P., "Methane combustion and CO oxidation on $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ perovskite-type oxide solid solutions", Appl. Catal. B, 43 (2003) 397–406. [10] Manikandan A., et al, "Structural, optical and magnetic properties of Zn_{1-} _xCu_xFe₂O₄ nanoparticles prepared by microwave combustion method", Journal of Molecular Structure, 1035 (2013) 332-340.

[11] Zaki H. M., Dawoud H. A., "*Far-infrared spectra for copper-zinc mixed ferrites*", Physica B: Condensed Matter, 405 (2010) 4476-4479.

[12] Kulkarni R.G., Patil V. U., "Magnetic ordering in Cu-Zn ferrite", Journal of Materials Science, 17 (1982) 843-848.

[13] Vijayaraj M., Gopinath M., "On the "Active spacer and stabilizer" role of Zn in $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ in the selective mono-N-methylation of aniline: XPS and catalysis study", Journal of Catalysis, 241 (2006) 83–95.

[14] Koleva K. V., Velinov N. I., Tsoncheva T. S., Mitov I. G., "*Preparation, structure and catalytic properties of copper-zinc ferrites*", Bulgarian Chemical Communications, 47 (2015) 348–353.

[15] Rezlescu N., Rezlescu N., Popa P. D., Doroftei C., Ignat M., "Scandium substituted nickel-cobalt ferrite nanoparticles for catalyst applications", Applied Catalysis B: Environmental, 158–159 (2014) 70–75.

[16] Evans G., et al., "Particle size–activity relationship for $CoFe_2O_4$ nanoparticle CO oxidation catalysts", Journal of Materials Chemistry, 18 (2008) 5518–5523.

[17] Lou J.C., Chang C. K., "*Catalytic Oxidation* of CO Over a Catalyst Produced in the Ferrite *Process*", Environmental Engineering Science, 23 (2006) 1024-1032.

[18] Chand P., "*Magnetic properties of ferrites* synthesized by low temperature technique", Hyperfine Interact 184 (2008) 195–200.

[19] Wu W., Cai J., Wu X., Wang X., Hu Y., Wang Q., "Nanocrystalline $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$: Preparation and Kinetics of Thermal Decomposition of Precursor", 26 (2013) 3523-3528.

[20] Bayrakdar H., Yalçın O., Cengiz U., Özüm S., Anigi S., Topel S., "*Comparison effects and electron spin resonance studies of* α -*Fe*₂*O*₄ *spinel type ferrite nanoparticles*', Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 132 (2014) 160–164.