

## اثر شرایط مختلف عملیات حرارتی روی نانوذرات فریت نیکل و بررسی حساسیت آنها نسبت به فرمالدئید

غلامرضا ابوطالبی<sup>۱</sup>، حمیدرضا ابراهیمی<sup>۲\*</sup>، حسین امامی<sup>۱\*</sup>، سعید دانشمند<sup>۳</sup>، غلامرضا امیری<sup>۴</sup>  
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۱۳، ش ص: ۳۰-۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۲۰)

### چکیده

در این مطالعه از روش هم‌رسوبی با در نظر گرفتن دو متغیر برای ساخت نانوذرات  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  بهره گرفته شده است. دو متغیر روش سنتز یکی شیب دمایی رسیدن به دمای عملیات حرارتی  $500^\circ\text{C}$  شامل  $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ ،  $35^\circ\text{C}/\text{sec}$  و  $60^\circ\text{C}/\text{sec}$  و دیگری فشار اکسیژن خالص به عنوان اتمسفر عملیات حرارتی به مدت یک ساعت در  $1\text{ psi}$ ،  $0.5\text{ psi}$  و  $1/5\text{ psi}$  می‌باشد. به این ترتیب نه نمونه به دست آمده است که در بین آن‌ها، نمونه با بهترین پاسخ حسگری به فرمالدئید (نمونه با شیب دمایی  $10^\circ\text{C}/\text{sec}$  و فشار اکسیژن خالص  $1\text{ psi}$ )، مورد مطالعه ساختاری قرار گرفته است. برای بررسی ساختار این نانوذرات، از آزمایش‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف نشری فلورسانس پرتو ایکس استفاده شده است. آزمون پراش پرتو ایکس، تشکیل فاز فریت نیکل را تایید می‌کند. آزمایش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری، نانو ساختار بودن فریت نیکل را تایید می‌نماید. آزمایش طیف نشری فلورسانس پرتو ایکس، نسبت فرمولی ارائه شده  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  را تایید می‌کند. خاصیت حسگری  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در برابر گاز فرمالدئید، در دمای  $100^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بررسی شد. برای آزمون حساسیت‌پذیری نانوحساسه‌ها از یک سیستم آزمایشگاهی با قابلیت کنترل دما و رطوبت با حجم  $5\text{ لیتر}$  استفاده شده است. این سیستم مجهز به یک گرم‌کن حساسه با کنترل دما برای گرم کردن حساسه‌ها می‌باشد. برای این نانوحساسه با بهترین پاسخ به فرمالدئید در دمای  $100^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به ثبت رسیده است. در این راستا رابطه بین غلظت گاز فرمالدئید (از  $20\text{ ppm}$  تا  $200\text{ ppm}$ ) و تغییر مقاومت نانوحساسه مورد بررسی قرار گرفته است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذرات  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ، حساسیت‌پذیری، شیب دمایی، گاز فرمالدئید، عملیات حرارتی.

<sup>۱</sup> گروه برق و کامپیوتر، واحد شهر مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

<sup>۲</sup> گروه شیمی، واحد فریدن، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

<sup>۳</sup> گروه مکانیک، واحد شهر مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

<sup>۴</sup> گروه فیزیک، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

\*نویسنده مسئول hebrahimi2010@gmail.com

\*نویسنده مسئول h.emami@iaumajlesi.ac.ir

## ۱- مقدمه

برای تشخیص و آشکارسازی گازها و مواد شیمیایی به ابزاری نیازمندیم که بتوان آنها را تشخیص داده و در صورت امکان بتوان با آنها مقابله کرد. تشخیص نوع گاز می تواند کمک بزرگی به فرآیند کنترل یا جلوگیری از انتشار گاز سمی کند و همچنین تشخیص آلاینده ها جهت محافظت محیط زیست بسیار ضروری و مهم است. در دهه اخیر سنتز و شناسایی نانوذرات نیکل فریت برای مقاصد مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۱-۵].

نانو ذرات فریت ها کاربردهای بسیار متنوعی از جمله: استفاده در دستگاه های میکروویو، دستگاه های جذب الکترومغناطیس، مواد ضبط مغناطیس با چگالی بالا و دستگاه های نوری- مغناطیسی به دلیل مقاومت بالا و نفوذپذیری مغناطیسی بالا و تلفات مغناطیسی کم کاربرد دارند [۶-۱۱].

خواص فیزیکی فریت ها به چندین عامل از جمله روش- آماده سازی، فرآیند رسوب دهی، تعداد اجزاء تشکیل دهنده و افزودنی ها بستگی دارد. در میان روش های سنتز شیمیایی از قبیل تخریب حرارتی<sup>۱</sup>، سولوترمال و هیدروترمال<sup>۲</sup>، سنتز در میکروامولسیون<sup>۳</sup>، مایسل معکوس<sup>۴</sup>، سل-ژل<sup>۵</sup> و روش های ترسیب شیمیایی<sup>۶</sup> (روش هم رسوبی)<sup>۷</sup>، روش هم رسوبی جزء روش های شیمیایی کار- آمد برای تهیه نانوذرات است و در آن از یک محلول، رسوب مناسب به دست می آید. در این روش مواد با هم ترکیب شده و به صورت محلول در می آید و در آخر از یک ماده رسوب دهنده مثل سدیم هیدروکسید برای جداسازی رسوب استفاده می شود. سپس رسوب به- دست

آمده را تحت عملیات حرارتی قرارداد تا پودر با ویژگی- های مورد نظر به دست آید. از عوامل موثر دیگر در واکنش هم رسوبی، ترکیب و آهنگ اضافه کردن واکنش گرها بوده که بر روی اندازه ذرات اثر دارد. اضافه کردن محلول های قلیایی به مخلوط نمک های فلزی محلول اولیه است. با رفتن به محیط بازی نانوذرات فریت شروع به رسوب کردن می کنند. این قابلیت در روش هم رسوبی آن را به عنوان یک روش کارآمد در ساخت نانوذرات فریت مطرح کرده است. با این توصیف در pH حدود ۱۲ علاوه بر کامل شدن بلورینگی، اندازه نانوذرات فریت نیز کاهش می یابد [۱۲].

در مطالعه های متعددی نانوذرات فریت را برای تشخیص و شناسایی گونه های مختلف از گازهایی مانند هیدروژن، اتانل و استیلن مورد استفاده قرار داده اند. معمولاً روش کار به این صورت است که نانوذرات فریت های مختلف در دمایی مشخص در مجاورت یک گاز از خود تغییر مقاومت اهمی از خود نشان می دهد. از ویژگی های این نانوحسگرها این است که گونه های گازی مورد سنجش باید در غلظت های بسیار پایین مورد شناسایی قرار گیرند [۱۳-۱۷]. مطالعات اخیر برای تشخیص گاز فرمالدئید در فاز مایع گزارش شده است که نقطه قوت مطالعه اخیر شناسایی این گونه در فاز گازی می باشد [۱۸].

هدف در این تحقیق، شناسایی سیکلی از فرآیند عملیات حرارتی نانوذرات سنتز شده است که به واسطه آن تغییرات مقاومت الکتریکی حساسه (نانوذرات  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) در تقابل با گاز فرمالدئید در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد حداکثر باشد. نقطه قوت این مطالعه رسیدن به یک حد تشخیص بسیار پایین (کمتر از ۲۰۰ ppm، یعنی بین ۲۰ ppm تا ۲۰۰ ppm) برای گاز فرمالدئید است.

<sup>۱</sup>Decomposition Thermal

<sup>۲</sup>Solvothermal and Hydrothermal

<sup>۳</sup>Microemulsion

<sup>۴</sup>Reverse Micelle

<sup>۵</sup>Sol-Gel

<sup>۶</sup>Chemical Precipitation

<sup>۷</sup>Co-precipitation

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

### ۲-۱ ساخت نانوحساسه های فریت نیکل

ساخت نانوحساسه ها به طور کلی شامل دو مرحله می-باشد. در مرحله اول طرز تهیه نانومواد تشکیل دهنده حساسه که باید نسبت به یک یا بیش از یک گاز حساس باشد مورد بررسی قرار می-گیرد. در مرحله دوم باید بستری ساخته شود که آستانه تحمل دمایی آن تا  $^{\circ}\text{C}$  ۴۰۰ باشد. همچنین، این بستر باید ساختار لازم جهت چسبندگی نانومواد به خود را داشته و عایق الکتریکی باشد.

### ۲-۲ روش تهیه نانوذرات فریت های نیکل

برای تهیه نانوذرات فریت های نیکل ابتدا نمک آهن نیترات ۹ آبه در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه حل گردید. سپس نیکل نیترات ۶ آبه حل شده در آب مقطر دیونیزه قطره قطره به آن اضافه شد. در این مرحله نسبت مولی آهن:

نیکل به ترتیب ۱:۲ در نظر گرفته شد. بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن، pH محلول نهایی به کمک محلول سدیم هیدروکسید ۸ مولار به ۱۲ رسید که در این مرحله نانوذرات به صورت رسوب قهوه‌ای رنگ از محلول خارج شد. رسوب حاصله پس از چندین بار شستشو با آب مقطر، به مدت چهار ساعت در کوره در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۰۰ قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود. در نهایت برای اصلاح ساختار، پودرها به مدت یک ساعت در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۵۰۰ عملیات حرارتی گردید، ولیکن مطابق جدول (۱)، دو متغیر شیب دمایی گرم کردن نمونه-ها از دمای محیط تا دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۵۰۰، و فشار اکسیژن برای اتمسفر عملیات حرارتی، هر کدام با سه حالت در نظر گرفته شد و به این ترتیب نه نمونه تهیه گردید و نانوذرات لازم جهت آزمایش حسگری برای مرحله بعد به دست آمد.

جدول (۱): نه نمونه حاصل از نه سیکل عملیات حرارتی که متغیرهای آن شیب دمایی در سه مقدار  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  ۱۰،  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  ۳۵ و  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  ۶۰ و اتمسفر اکسیژن (به صورت خالص) در سه فشار ۰/۵psi، ۱ psi و ۱/۵psi، که تمام نمونه‌ها پس از رسیدن به دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۵۰۰، به مدت یک ساعت در همین دما عملیات حرارتی گردیده‌اند

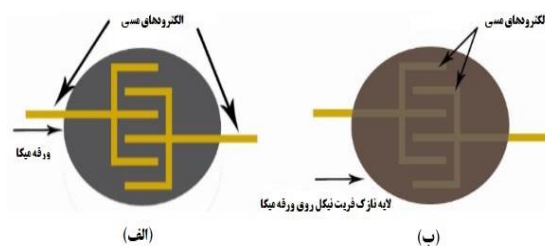
شماره نمونه	شیب دمایی ( $\Delta T$ [ $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ])	فشار اکسیژن (P [psi])
۱	۱۰	۰/۵
۲	۱۰	۱
۳	۱۰	۱/۵
۴	۳۵	۰/۵
۵	۳۵	۱
۶	۳۵	۱/۵
۷	۶۰	۰/۵
۸	۶۰	۱
۹	۶۰	۱/۵

### ۲-۳ لایه نشانی پودرها (نه نمونه) بر روی بستر عایق

#### میکا

پودر حاصل از روش هم‌رسوبی که به ۹ قسمت تقسیم شده و هر کدام تحت سیکل عملیات حرارتی خاص خود (طبق جدول ۱) قرار گرفته، بر روی قرص دایره ای از جنس ورق عایق میکا قرار داده شد. برای انجام این کار نه عدد قرص دایره‌ای شکل از جنس ورق میکا به قطر ۱۴

میلی‌متر برش داده شد. سپس دو سری سیم مسی به شکل E مقابل هم روی این صفحه میکا مطابق شکل ۱ قرار داده شد به نحوی که با هم اتصال نداشته باشد.



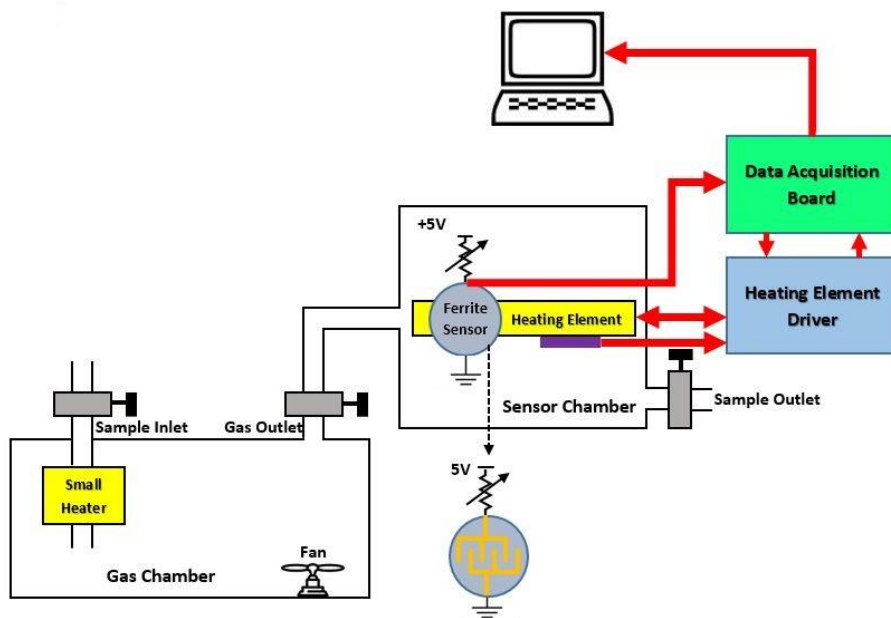
شکل (۱): شماتیک بستر قرص حساسه‌های مورد استفاده

ترین میزان خطا حاصل گردد. به همین منظور دستگاهی جهت انجام این آزمایش‌ها طراحی و ساخته شد. از ویژگی‌های مهم این دستگاه می‌توان به قابلیت اندازه‌گیری هم زمان هفت عدد حسگر اشاره نمود. همچنین این دستگاه می‌تواند دمایی بین محیط تا  $300^{\circ}\text{C}$  را بر روی حسگرها اعمال کند. ظرفیت مخزن این دستگاه پنج لیتر است و توانایی خواندن مقدار مقاومت حسگرها از ۰ تا  $100\text{M}\Omega$  را دارد [۱۹-۲۰].

بعد از این مرحله،  $0.2$  گرم از پودر مربوط به هر نمونه به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه پرس دستی و تحت فشار زیاد بر روی سطح هر قرص قرارگرفت تا پودرها کاملا به سطح زیرلایه میکا بچسبند.

#### ۲-۴ دستگاه آزمون حساسه

برای آزمون حساسه‌ها<sup>۱</sup> نیاز به یک محیط آزمایشگاهی قابل کنترل می‌باشد که بتوان شرایط دمایی و رطوبتی مدنظر را ایجاد کرد تا پاسخ حساسه به گاز هدف با کم-

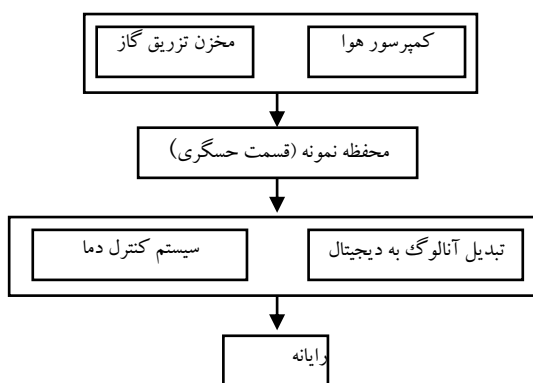


شکل (۲): سامانه و شماتیک تجهیزات سیستم آزمایش و دستگاه مورد استفاده.

## ۵-۲ عملکرد دستگاه آزمون حساسه

محفظه حساسه‌ها، جعبه کنترل مرکزی، مبدل آنالوگ به دیجیتال و رایانه جهت نمایش و ذخیره نتایج است که در کمپرسور هوای فشرده به مخزن گاز متصل می‌باشد که وظیفه آن پاک‌سازی مخزن از گازهای آلوده می‌باشد؛ به این صورت که با تولید هوای فشرده و تزریق آن به مخزن گاز، باعث خارج شدن گازهایی می‌شود که از مراحل قبل در مخزن باقی‌مانده است. وجود گازهای اضافه از مرحله قبل در مخزن، باعث می‌شود که نتایج نادرستی از آزمایش ثبت شود و لازم است که مخزن قبل از شروع آزمایش جدید کاملاً پاک‌سازی شود.

مخزن گاز، یک ظرف چهار لیتری است که در برابر عبور هوا و گاز غیرقابل نفوذ است و تنها با استفاده از دو شیر و یک سوپاپ، امکان ورود و خروج گاز در آن وجود دارد. با توجه به این که گاز مورد نیاز برای آزمایش حساسه‌ها در شکل (۳) فلوجارت اجزای تشکیل‌دهنده سیستم آزمون خواص حسگری نانوفریتهای نیکل که در بالا شرح داده شد، ارائه شده است.



شکل (۳): ترتیب اجزای تشکیل‌دهنده سیستم مورد استفاده جهت بررسی خواص حسگری نانوفریتهای نیکل.

در دستگاه آزمون حساسه شش جزء اصلی وجود دارد که به ترتیب عبارت از: کمپرسور هوای فشرده، مخزن گاز، ادامه قسمت‌های مختلف دستگاه به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

مایع است، در این مخزن از یک گرم‌کن جهت تبخیر گاز استفاده شده است. زمانی که مایع در مخزن وارد می‌شود، با توجه به این که هیچ راه نفوذی برای آن وجود ندارد، گرم‌کن گاز مایع را به تبخیر کرده و سپس با باز کردن شیر خروجی، گاز به طرف محفظه حساسه‌ها هدایت می‌شود.

در محفظه حساسه‌ها، یک المنت قرار گرفته که قابلیت قرارگیری یک تا هفت عدد حساسه را بسته به نیاز بر روی آن دارد تا به دمای مورد نظر برسد. هر حساسه به پایه تعیین شده برای آن در محفظه متصل می‌شود و هرکدام از این پایه‌ها به مبدل آنالوگ به دیجیتال متصل است.

فلوجارت شکل (۳) این محفظه، بین مخزن تزریق نمونه گاز و سیستم کنترل دما قرار می‌گیرد.

جهت بررسی خواص حسگری قرص‌های ساخته شده از نانوذرات، قرص‌ها در محفظه حساسه‌ها قرار داده شد که در

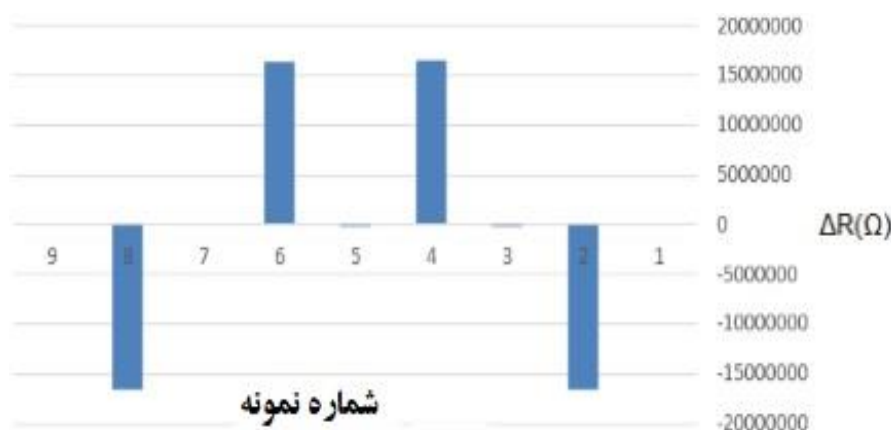
### ۳ نتایج و بحث

نحوه حسگری گاز به این صورت است که با در معرض قرار دادن گاز مورد نظر با حسگر، در دمای مورد مطالعه، واکنش شیمیایی در سطح حسگر رخ می دهد که متعاقب آن با جذب یا واجذب اکسیژن در لایه حساسه و متعاقب آن، با آزاد شدن الکترون آزاد یا حفره، به ترتیب کاهش یا افزایش مقاومت حساسه اتفاق می افتد. نه نمونه پودر تولید شده تحت شرایط اشاره شده در جدول (۱) ابتدا تحت بررسی خواص حسگری واقع شد و مشخص گردید که متوسط تغییرمقاومت نه نمونه در مقایسه با دیگر فریت-های معرفی شده به عنوان حسگر گاز توسط محققین مختلف، قابل قبول است. در ادامه، نمونه با حداکثر قابلیت حسگری<sup>۱</sup>، توسط روش های مختلف ارزیابی ساختار بررسی شد. به این منظور، ابتدا تشکیل فاز نانوفریت نیکل با آزمایش پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. سپس به منظور تایید تشکیل ذرات در مقیاس نانو از تصویر

برداری میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده گردید. در ادامه برای بررسی شکل ظاهری ذرات از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد و در نهایت جهت تأیید نسبت عناصر اصلی تشکیل دهنده پودر تهیه شده، آزمایش طیف نشری فلورسانس پرتو ایکس مورد استفاده قرار گرفت، که در ادامه به تفسیر هر کدام از این آزمایش ها پرداخته خواهد شد.

۳-۱ بررسی آزمایش ها در غلظت های مختلف گاز فرمالدئید

در ابتدا نه نمونه نانوفریت نیکل در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  در مجاورت گاز فرمالدئید با غلظت  $50\text{ ppm}$  قرار داده شد. مطابق شکل (۳) تمام نمونه ها در برهم کنش با گاز دچار تغییرمقاومت الکتریکی گردید، ولیکن در این بین نمونه شماره دو حداکثر تغییرمقاومت الکتریکی را از خود نشان داد.



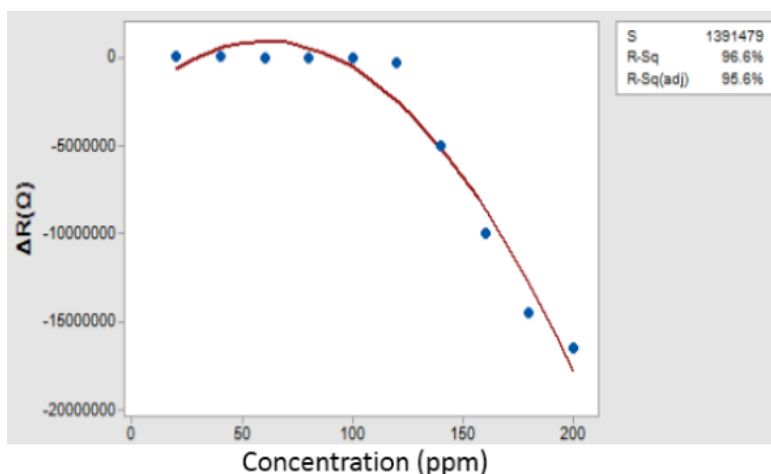
شکل (۴): تغییرمقاومت الکتریکی نمونه های فریت نیکل حاصل از سیکل های متفاوت عملیات حرارتی، در برهم کنش با گاز فرمالدئید در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد

فرمالدئید در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  مورد آزمایش حسگری قرار گرفت. مطابق شکل (۴) با افزایش غلظت فرمالدئید، واکنش حساسه نیز روبه افزایش گذاشته به طوری که تا

به این ترتیب، نمونه شماره دو به علت برخورداری از حداکثر قدرمطلق تغییرمقاومت، به عنوان نمونه برتر انتخاب شده و در غلظت های  $20\text{ ppm}$  تا  $200\text{ ppm}$  گاز

حساسه است. رابطه ۱، ارتباط تغییرات غلظت (c) با تغییرات مقاومت ( $\Delta R$ ) را برای نمونه شماره دو ارائه می‌دهد.

حدود غلظت ۵۰ ppm تغییر مقاومتی رخ نداده، ولیکن در ادامه با افزایش غلظت فرمالدئید به صورت خطی تغییرات مقاومت رخ می‌دهد که علت آن فراوانی سایت‌های فعال

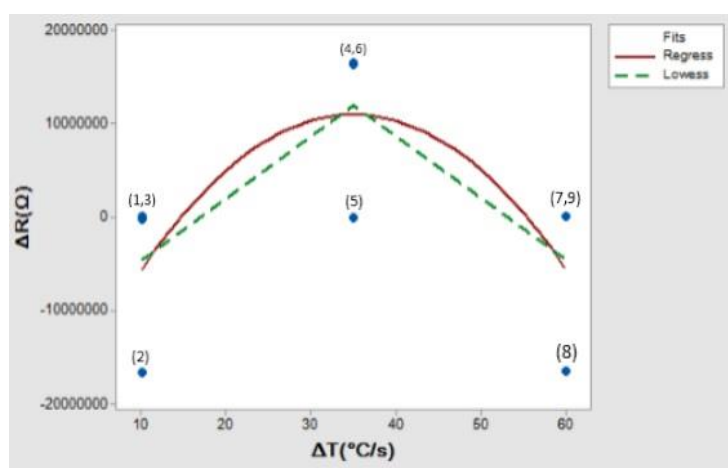


شکل (۵): منحنی ارتباط تغییرات مقاومت الکتریکی با تغییرات غلظت فرمالدئید به دنبال برهم‌کنش با نمونه شماره دو

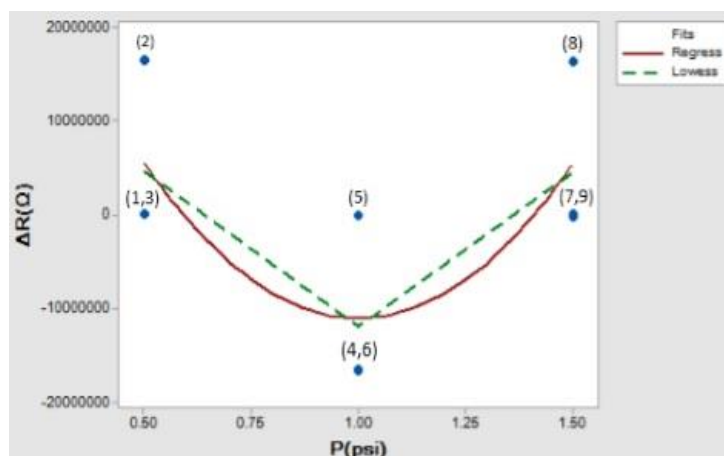
(رابطه ۱):

$$\Delta R (\Omega) = -2589733 + 116345 C (\text{ppm}) - 963.3 C (\text{ppm})^2$$

در شکل ۶، نمودار پراکندگی تغییرات مقاومت الکتریکی (اهم) بر حسب تغییرات دمایی بر واحد زمان، برای نه نمونه ارائه شده است. مشاهده می‌شود که ارتباط پارامترهای تغییر مقاومت و شیب دمایی رسیدن به دمای عملیات حرارتی، غیرخطی است. به اضافه این‌که در نمونه‌های ۴ و ۶ مثبت در حالی که در نمونه‌های دیگر منفی شده است.



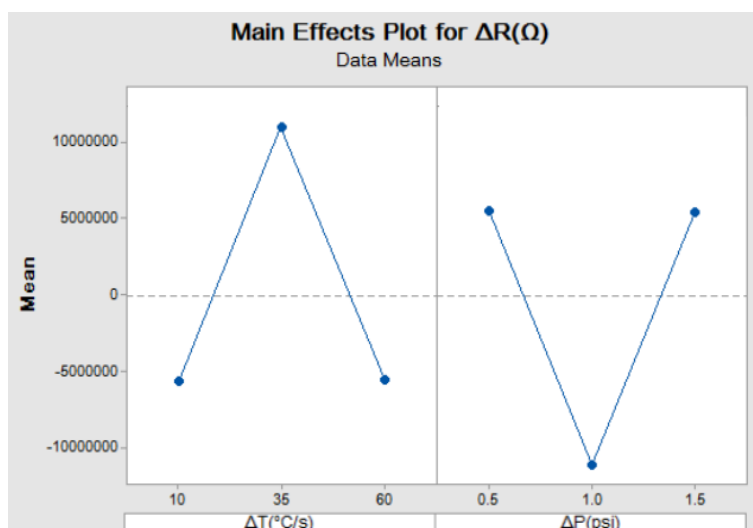
شکل (۶): نمودار پراکندگی ارتباط تغییر مقاومت بر حسب شیب دمایی برای نه نمونه نانوذرات فریت نیکل



شکل (۷): نمودار پراکندگی ارتباط تغییر مقاومت بر حسب فشار اکسیژن برای نه نمونه

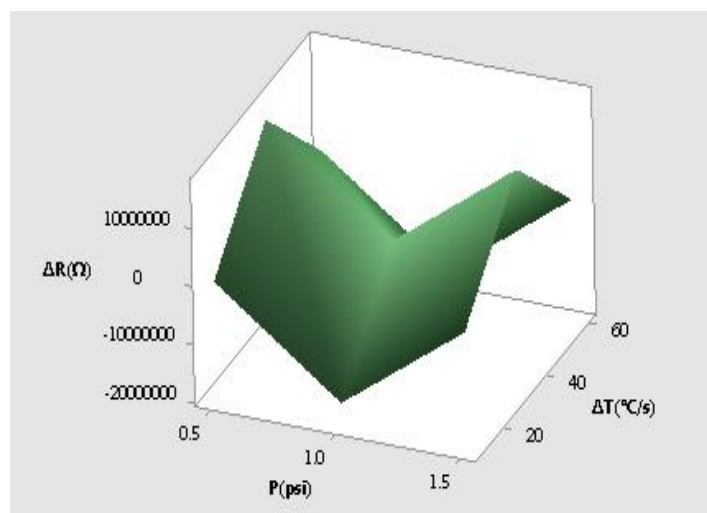
شکل (۷) نمودار پراکندگی ارتباط تغییر مقاومت بر حسب فشار اکسیژن برای نه نمونه را ارائه می‌دهد. از شکل‌های (۶) و (۷) مشخص می‌شود که حداکثر قدرمطلق تغییر فشار مربوط به نمونه شماره دو یعنی پودر عملیات حرارتی شده با شیب دمایی و فشار اکسیژن  $10^\circ\text{C}/\text{sec}$  و  $1\text{ psi}$  می‌باشد.

شکل (۸) متوسط دو نمودار قبلی است که در درجه اول مبین تاثیر عوامل متغیر عملیات حرارتی پودرها بر حساسیت‌پذیری نانوحساسه‌ها به فرمالدئید، در غلظت  $50\text{ ppm}$  و در دمای  $100^\circ\text{C}$  بوده و در درجه دوم نشان می‌دهد، با در نظر گرفتن شیب دمایی گرم نمودن پودرها از دمای محیط تا دمای عملیات حرارتی ( $500^\circ\text{C}$ ) در مقایسه با فشار اکسیژن اتمسفر عملیات حرارتی، نمونه شماره دو گزینه مناسبی برای انجام مطالعات حسگری است. شکل (۹) نمودار محدوده مرئی تغییر مقاومت بر حسب فشار اکسیژن و شیب دمایی، حاصل از نتایج مربوط به نه نمونه آزمایشی نمایش داده است که نتیجه اخیر را مجدداً تأیید می‌نماید.



شکل (۸): ارتباط تغییرات مقاومت نمونه‌ها با دو متغیر فشار اکسیژن اتمسفر عملیات حرارتی ( $P[\text{psi}]$ ) و شیب دمایی گرم-شدن پودرها از دمای محیط تا دمای عملیات حرارتی ( $\Delta T[^\circ\text{C}/\text{sec}]$ ).





شکل (۹): نمودار محدوده مرئی تغییر مقاومت بر حسب فشار اکسیژن و شیب دمایی

### ۲-۳ نتایج پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۱</sup>

به منظور بررسی تشکیل فاز ترکیب فریت نیکل حاصل از روش هم‌رسوبی، پودرهای تشکیل شده پس از عملیات - حرارتی در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت با شیب دمایی و فشار اکسیژن‌های متفاوت، مطابق جدول (۱)، تحت آزمایش پراش پرتو ایکس، به کمک دستگاه XRD با مدل Philips CM120 قرار گرفت. برای نمونه شماره دو، تشکیل فاز فریت نیکل تأیید شد. مطابق شکل (۹) پیک های  $220$ ،  $311$ ،  $222$ ،  $400$ ،  $422$ ،  $511$ ،  $440$  و  $533$  بیانگر تشکیل ساختار تک فاز مکعبی فریت نیکل است. تمامی خطوط پراش این نمونه، با خطوط پراش الگوی مرجع با شماره کارت  $1485-44-00$  مطابقت دارد. از طرفی

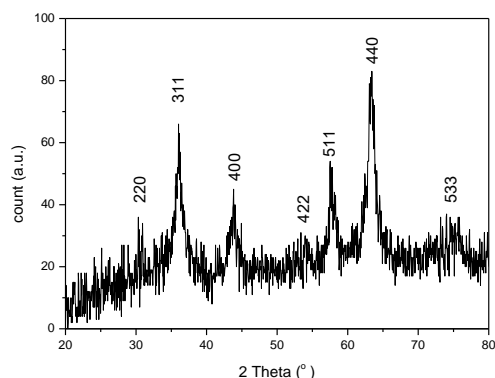
می‌توان اندازه نانوذرات فریت نیکل را توسط رابطه‌ی دمای - شرر (رابطه ۲) از روی بزرگ‌ترین پیک نمودار یعنی پیک مربوط به  $(440)$  در شکل (۱۰) محاسبه نمود.

(رابطه ۲):

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

در این رابطه  $D$  متوسط اندازه بلور نانوذرات فریت،  $\lambda$  طول موج،  $\theta$  زاویه پراش و  $\beta$  پهنای پیک در نصف شدت حداکثر می‌باشد. به کمک رابطه، متوسط اندازه نانوذرات در این نمونه و ۸ نمونه دیگر  $25 \pm 5$  نانومتر محاسبه گردید.

<sup>۱</sup> X-Ray Diffraction



شکل (۱۰): نمودار پراش پرتو ایکس نمونه شماره دو (با سیکل عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰ درجه ساتی گراد با شیب دمایی ۱۰ °C/sec و یک ساعت ماندگاری در اتمسفر اکسیژن با فشار ۱ psi

### ۳-۳ نتایج طیف نشری فلئورسانس پرتو ایکس (XRF)<sup>۱</sup>

این آزمایش تائیدی بر اجزاء اصلی تشکیل دهنده ترکیب فریت نیکل می‌باشد. طبق جدول (۲) عوامل اصلی ترکیب یعنی نسبت اکسید عناصر آهن و نیکل با فرمول پیشنهادی  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  مطابقت می‌کند.

از روش طیف نشری فلئورسانس پرتو ایکس برای تجزیه و تحلیل لایه‌های سطحی استفاده می‌شود. این روش توانایی انجام آنالیز نیمه کمی نمونه‌ها به خصوص نمونه‌های معدنی را دارا است. در این مطالعه از دستگاه XRD با مدل Philips X-Pert Pro استفاده گردید.

### جدول (۲): نتایج طیف نشری فلئورسانس پرتو ایکس نمونه شماره دو

نسبت استوکیومتری یونها	نسبت یونی محاسباتی	نسبت ا یونی بدست آمده از XRF
Ni/Fe	۰/۴۵	۰/۵

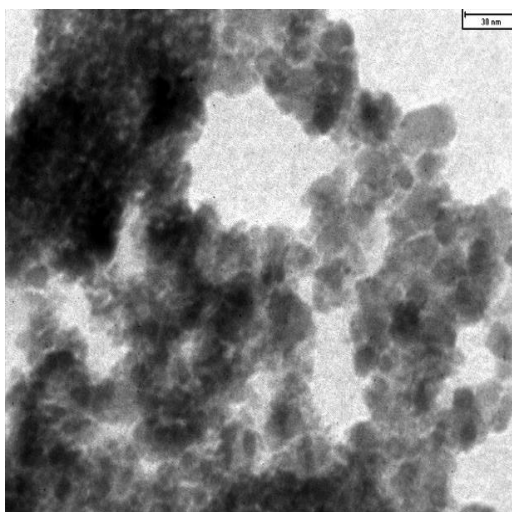
کوچک‌تر از ۵۰ nm را تائید می‌کند. برای این منظور از دستگاه TEM با مدل Philips CM120 استفاده شد.

### ۳-۴ نتایج آزمایش میکروسکوپ الکترونی- عبوری (TEM)<sup>۲</sup>

در شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه شماره چهار ارائه شده است که تشکیل نانوذرات با اندازه

<sup>۱</sup> X-Ray Fluorescence Spectroscopy

<sup>۲</sup> Transmission Electron Microscopy

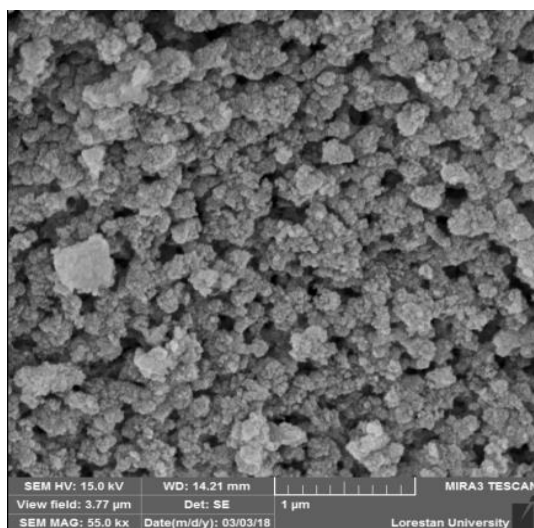


شکل (۱۱): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نانوذرات فریت نیکل نمونه شماره دو

### ۳-۵ آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۱</sup>

تصویر نشان می دهد که ذرات منفصل و شبه کروی است. کروی بودن نانوذرات باعث افزایش سطح موثر حساسه با گاز مورد سنجش خواهد شد.

در شکل (۱۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه شماره دو به دست آمده از دستگاه SEM با مدل FESEM ساخت شرکت Tescan جمهوری چک ارائه شده است.



شکل (۱۲): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوذرات نمونه شماره دو

جهت تایید نسبت مواد اصلی تشکیل دهنده پودر تهیه شده، از آزمایش طیف نشری فلئوئورسانس پرتو ایکس استفاده گردید. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه برتر نیز به وجود آمدن نانوذرات در مقیاس زیر ۵۰ nm را تأیید نمود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز شبهه-کروی بودن ذرات و غیرکلوخه‌ای بودن آن را تایید می-نماید. در مطالعات حساسیت‌پذیری مشخص شد که با بهینه‌سازی سیکل عملیات حرارتی می‌توان حتی در دمای ۱۰۰ °C، حساسیت مناسبی برای نانوذرات فریت به دست آورد. مشخص شد که دو پارامتر متغیر سیکل عملیات حرارتی، بر حساسیت‌پذیری موثر است و نیز تاثیر پارامتر شیب دمایی رسیدن به دمای عملیات حرارتی بیشتر از تاثیر پارامتر فشار اکسیژن اتمسفر عملیات حرارتی است. همچنین، شرایط بهینه عملیات حرارتی که در آن حساسیت حداکثری نانوذرات فریت نیکل به گاز فرمالدئید، در دمای ۱۰۰ °C به دست می‌آید عبارت از گرم کردن نمونه با شیب دمایی ۱۰ °C/sec تا دمای ۱۰۰ °C و باقی ماندن نمونه در همین دما به مدت یک ساعت تحت اتمسفر اکسیژن خالص با فشار اکسیژن ۱ psi (نمونه شماره دو) می‌باشد.

## References:

- [1] H. R. Ebrahimi, M. Parish, G. R. Amiri, B. Bahraminejad, S. Fatahian Synthesis, characterization and gas sensitivity investigation of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 414 (2016) 55–58.
- [2] S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom, S. Seraphin, A simple route to synthesize nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles using egg white, Scripta Materialia 56 (9) (2007) 797–800.
- [3] H. Li, H. Wu, G. Xiao, Effects of synthetic conditions on particle size and magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , Powder Technology 198 (1) (2010) 157–166.

## ۳-۶ تفسیر نتایج

در این پژوهش نانوحساسه های فریت‌نیکل که با نه سیکل عملیات حرارتی مختلف حاصل آمد در برابر گاز فرمالدئید در دمای ۱۰۰ °C مورد آزمایش قرار گرفت. این آزمایشها شامل دو مرحله می‌باشد که عبارت است از:

الف: آزمایش‌هایی که در غلظت ۵۰ ppm گاز فرمالدئید در دمای ۱۰۰ °C انجام پذیرفت.

ب: آزمایش‌هایی که در دمای ۱۰۰ °C و در غلظت‌های مختلف گاز فرمالدئید از ۲۰ ppm تا ۲۰۰ ppm انجام گرفت.

در آزمایش اول حساسیت‌پذیری نانوذرات فریت نیکل به گاز فرمالدئید مورد تایید قرار گرفت و در آزمایش‌های سری دوم با تغییر غلظت گاز فرمالدئید رفتار حسگری در برابر مقادیر متفاوت گونه مورد سنجش مورد مطالعه قرار گرفت. در این بررسی‌ها مشخص شد که با افزایش غلظت فرمالدئید پاسخ حساسیت بالاتری می‌توان دریافت کرد.

## ۴ نتیجه‌گیری

تشکیل نانوذرات فریت نیکل در نمونه شماره دو توسط آزمایش پراش پرتو ایکس مورد تایید قرار گرفت. سپس

[4] D.S. Jung, Y.Ch. Kang, Effects of precursor types of Fe and Ni components on the properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powders prepared by spray pyrolysis, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (6) (2009) 619–623.

[5] P. Deb, A. Basumallick, S. Das, Controlled synthesis of monodispersed superparamagnetic nickel ferrite nanoparticles, Solid State Communications 142 (12) (2007) 702–705.

[6] م. دوازده امامی، ر. معمارزاده، س. جوادپور، " بررسی نانوکامپوزیت لایه نازک PSS:PEDOT/SnO<sub>2</sub> به عنوان حسگر گاز CO"، مجله مواد نوین، جلد ۴، شماره ۲، ۵۵–۶۶، زمستان ۱۳۹۲.

- [7] ب. میرزایی، ع. ضرابی، م. رفیعی نیا، " طراحی و ساخت حسگر الکتروشیمیایی نانوکامپوزیتی گرافن-بتاسیکلودکسترتین به منظور جذب اختصاصی داروهای کورکومین، کلروپرومازین و کلومپیرامین "، مجله مواد نوین، جلد ۷، شماره ۴، ۱۲۳-۱۱۳، تابستان ۱۳۹۶.
- [8] H. Zhao, X. Sun, Ch. Mao, J. Du, Preparation and microwave-absorbing properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-polystyrene composites, *Phys B Condens Matter* 404 (1) (2009) 69-72.
- [9] E. Hasmonay, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J.C. Bacri, R. Perzynski, Optical properties of nickel ferrite ferrofluids, *J Magn Magn Mater* 201 (1-3) (1999) 195-199.
- [10] H. Yin, H.P. Too, G.M. Chow, The effects of particle size and surface coating on the cytotoxicity of nickel ferrite, *Biomaterials* 26 (29) (2005) 5818-5826.
- [11] A. Kale, S. Gubbala, R.D.K. Misra, Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 277 (3) (2004) 350-358.
- [12] Hamid Reza Ebrahimi, Hasan Usefi, Hossein Emami and Gholam Reza Amiri "Synthesis, Characterization, and Sensing Performance Investigation of Copper Cadmium Ferrite Nanoparticles" *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, No.10, Vol.54, 2018.
- [13] A.B. Gadkari, T.J. Shinde, P.N. Vasambekar, Ferrite gas sensors, *IEEE Sensors Journal* 11 (2011) 849-861.
- [14] K. Mukherjee, S.B. Majumder, Synthesis process induced improvement on the gas sensing characteristics of nano-crystalline magnesium zinc ferrite particles, *Sensors and Actuators B* 162 (2012) 229-236.
- [15] M. Afsharnia and S. M. Hamidi, "Characterization of Au/Fe/Au and Au/Co/Au magneto-plasmonic multilayers as an ethanol vapor sensor," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 54 (2018) no. 1, pp. 1-7.
- [16] N. S. Chen, X. J. Yang, E. S. Liu, and J. L. Huang, "Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Cu, Zn, Cd and Mg)," *Sens. Actuators B, Chem.*, vol. 66, pp. 178-180, 2000.
- [17] Saeed Nosohiyan, Hamid Reza Ebrahimi, Amir Abbas Nourbakhsh, and Gholam Reza Amiri "Synthesis, Characterization, and Sensing Performance Investigation of Nickel Ferrite Nanoparticles for Ammonia Detection" *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, No.12, Vol.55, 2019.
- [18] Adil Shafi Ganie, Sayfa Bano, Saima Sultana, Suhail Sabir, Mohammad Zain Khan, " Ferrite Nanocomposite Based Electrochemical Sensor: Characterization, Voltammetric and Amperometric Studies for Electrocatalytic Detection of Formaldehyde in Aqueous Media" *Electroanalysis An International Journal of Devoted to Electroanalysis, Sensor and Bioelectronic Devices*, Volume 33, Issue 1, January 2021, Pages: 233-248.