

ساخت نانوذرات مغناطیسی CuFe_2O_4 به روش هم‌رسوبی و به کارگیری آن‌ها در حسگر گاز اتانول

ایرج کاظمی نژاد^{۱*}، فاطمه فرجیانپور^۱، زهرا رضانی^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز

^۲ مرکز تحقیقات نانوتکنولوژی دانشکده داروسازی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

چکیده

در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی CuFe_2O_4 به روش هم‌رسوبی و در حضور اسید اولئیک به عنوان پایدارساز، در دمای‌های مختلف رشد تهیه و به منظور تشکیل فاز بلوری در دماهای مختلف کلوخه‌سازی شدند. ذرات به دست آمده به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفتند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها ساختار تراگونال فریت مس را تأیید کرد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی، اثر دمای کلوخه‌سازی و هم‌چنین دمای رشد را بر ریخت‌شناسی و اندازه‌ی میانگین نانوذرات نشان دادند. از نانوذرات فریت مس به همراه برمید پتاسیم در ساخت حسگر استفاده شد و حسگر حاصل برای تشخیص گاز اتانول به کار رفت. ولتاژهای مختلف ۱-۱۰V به حسگر اعمال و بهترین ولتاژ برای عملکرد حسگر تعیین شد. در نهایت پاسخ حسگر بر اساس غلظت‌های مختلف گاز اتانول محاسبه و نمودار آن بر حسب غلظت گاز رسم شد.

کلمات کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، فریت مس، هم‌رسوبی، حسگر گاز اتانول

مقدمه

الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. فریت مس هم‌چنین به دلیل پایداری حرارتی بالا و فعالیت کاتالیزوری مؤثر، به عنوان کاتالیزور در تجزیه‌ی گازهای آلاینده [۲] و در احیای گاز هیدروژن [۳ و ۴]، و به عنوان حسگر در تشخیص گازهای مختلف [۵ و ۶] به کار می‌رود. این ماده دارای ساختار اسپینلی جزئی معکوس است و توزیع کاتیون‌ها در آن را می‌توان با رابطه‌ی $[\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x]_A[\text{Cu}_x\text{Fe}_{2-x}]_B\text{O}_4$ نمایش داد [۷]. A زیرساختار جایگاه چهار وجهی و B زیرساختار جایگاه هشت وجهی در ساختار اسپینلی است. پارامتر x، پارامتر توزیع نام دارد و مقادیر مختلفی بین ۰ و ۱ را می‌پذیرد [۸]. مقدار صفر مربوط به ساختار اسپینل مستقیم و مقدار یک مربوط به ساختار اسپینل معکوس است. بسته به شرایط ساخت، این ماده دو ساختار مکعبی

در سال‌های اخیر با پیشرفت فناوری نانو و توانایی این فناوری در ابداع ابزار و سیستم‌های نوین، محققان دریافته‌اند که خواص فیزیکی و شیمیایی مواد در حالت توده‌ای متفاوت از خصوصیات آن‌ها در مقیاس کوچک است. نانوذرات مغناطیسی نظیر فریت‌های اسپینلی با ترکیب شیمیایی MFe_2O_4 نیز به دلیل بروز خواص ویژه‌ای که متفاوت با نمونه‌های توده‌ای‌شان می‌باشد، تاکنون به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. فریت مس یکی از انواع فریت‌هاست که با داشتن خاصیت مغناطیسی و نیم‌رسانایی به‌طور گسترده در صنعت

* نویسنده مسئول I.Kazeminezhad@scu.ac.ir

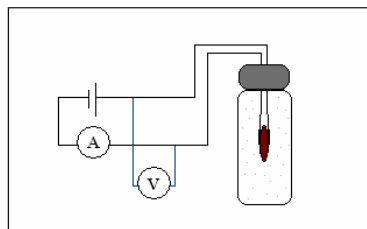
۱- به ترتیب دانشیار و دانش‌آموخته کارشناسی ارشد

۲- دانشیار

سانتی‌گراد نیز انجام شد. به این منظور ابتدا بشر حاوی محلول اسید اولئیک و یون‌های آهن و مس در حمام روغن سیلیکون قرار گرفت و پس از رسیدن دمای حمام به مقدار مورد نظر، دما ثابت نگه داشته شد و هیدروکسید سدیم به صورت قطره قطره به محلول افزوده شد. در نهایت به منظور تشکیل فاز نمونه‌های خشک شده، مرحله‌ی کلوخه‌سازی در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت انجام شد. آهنگ افزایش و کاهش دما $5^\circ\text{C}/\text{min}$ انتخاب گردید.

ساخت حسگر گاز اتانول

حسگر مورد نظر از ذرات فریت مس به صورت قرص کوچکی به قطر ۱cm و ضخامت تقریبی ۲mm توسط دستگاه قرص‌زنی صنعتی ساخته شد. برای ایجاد قرص فریت مس با استحکام زیاد از برمید پتاسیم در ساخت حسگر استفاده گردید. ذرات فریت مس و برمید پتاسیم به ترتیب از چپ به راست با نسبت وزنی ۱۵ : ۱ با یکدیگر ترکیب شدند. دو الکترود مستطیل شکل بسیار کوچک از ورقه‌ی مسی بریده شد و به وسیله‌ی چسب نقره از یک طرف به سیم مسی و از طرف دیگر به قرص حاوی ذرات فریت مس و برمید پتاسیم متصل شدند. حسگر ساخته شده در محفظه‌ی شیشه‌ای قرار گرفت و به عنوان مقاومت الکتریکی در مدار ساده‌ای که در شکل (۱) نشان داده شده است، به کار رفت. ولتاژهای ۱۰V-۱ به مدار اعمال شد و مقاومت الکتریکی حسگر در معرض هوا اندازه‌گیری گردید. سپس حجم‌های مختلف ۷-۲ μlit از اتانول به داخل محفظه تزریق گردید.



شکل ۱- تصویر شماتیک سیستم تشخیص گاز اتانول توسط حسگر

و تتراکونال خواهد داشت [۳ و ۸]. اندازه، ریخت‌شناسی و توزیع مناسب نانوذرات فریت مس به روش تولید آن‌ها بسیار وابسته است، از این رو روش‌های مختلف ساخت آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. روش هم‌رسوبی با داشتن امتیازهایی مانند امکان کنترل اندازه‌ی ذرات به وسیله‌ی کنترل سرعت هسته‌زایی و رشد در طول فرآیند ساخت، از میان سایر روش‌های متداول مناسب‌تر است [۹].

تهیه‌ی نانوذرات فریت مس

مواد شیمیایی مورد نیاز برای تهیه‌ی فریت مس در فرآیند هم‌رسوبی در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت نانوذرات فریت مس به روش هم‌رسوبی

نام ماده	فرمول شیمیایی	جرم مولی (gr/mol)
کلرید آهن	FeCl_3	۱۶۲٫۲۱
کلرید مس ۲ آبه	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۱۷۰٫۴۸
هیدروکسید سدیم	NaOH	۳۹٫۹۹
اولئیک اسید	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	۲۸۲٫۴۶

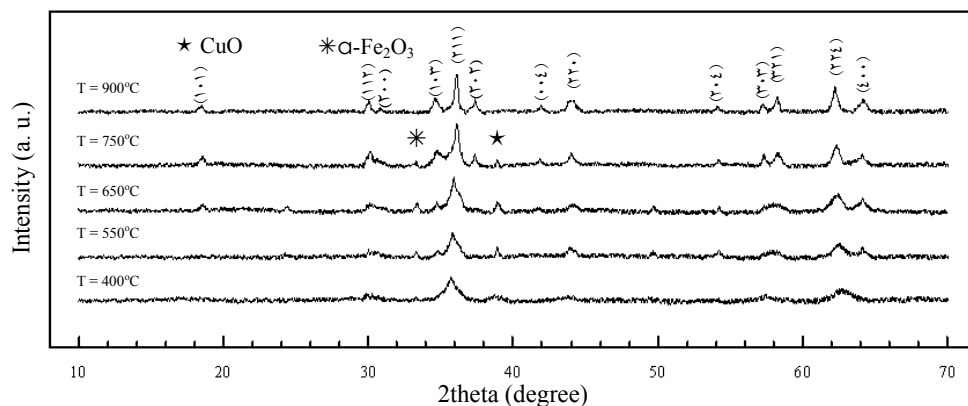
با استفاده از آب دوبار یون زدایی شده، محلول ۰/۴ مولار از نمک کلرید آهن و محلول ۰/۲ مولار از نمک کلرید مس تهیه شده و با یکدیگر مخلوط شدند. سپس محلول ۳ مولار هیدروکسید سدیم قطره قطره به عنوان عامل رسوب دهنده به محلول نمکی فوق افزوده شد. از اسید اولئیک نیز به عنوان پایدارساز استفاده گردید. به منظور کنترل سرعت هسته‌زایی و دستیابی به اندازه‌ی کوچک‌تر ذرات، واکنش در محیط بسیار بازی با $\text{pH}=12$ انجام شد. آزمایش در دمای محیط و همراه با هم‌زدن متوالی به وسیله‌ی همزن مغناطیسی صورت گرفت. رسوب تیره رنگ حاصل پس از شستشو با آب دوبار یون زدایی شده و اتانول، در دمای 100°C خشک شد. برای بررسی اثر دمای رشد بر ذرات تهیه شده، افزودن عامل رسوب دهنده در دماهای مختلف ۶۰، ۸۰ و 100°C درجه‌ی

نتایج

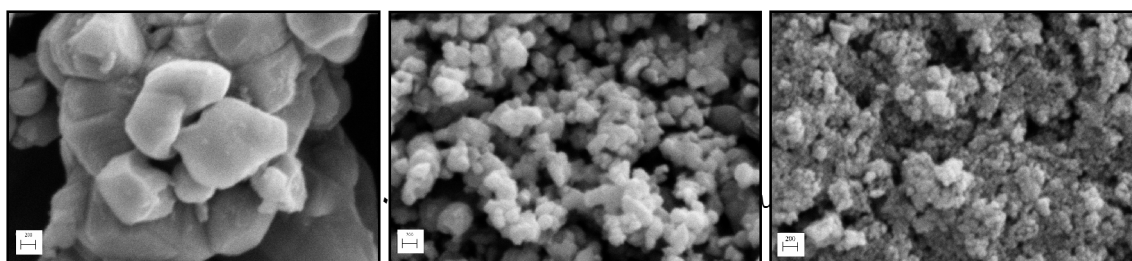
۱- بررسی اثر دمای کلوخه‌سازی بر ذرات فریت مس شکل (۲) مراحل تشکیل فاز نمونه‌ی تهیه شده در دمای محیط را نمایش می‌دهد. با افزایش دمای کلوخه‌سازی، از میزان ناخالصی‌های اکسید مس و فاز آلفای اکسید آهن موجود در نمونه کاسته شده و قله‌های بیش‌تری از فریت مس به دست می‌آید. با مقایسه‌ی الگوی پراش حاصل از این بررسی با اطلاعات کارت استاندارد (۰۴۲۵-۳۴-۱) (JCPDS)، مشاهده می‌گردد که در دماهای ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، پودرهای سیاه رنگ حاصل دارای ساختار تتراگونال می‌باشند.

گرمای مختصری به محفظه‌ی شیشه‌ای اعمال شد تا اتانول به بخار تبدیل شود. پس از گذشت چند دقیقه از تزریق اتانول، مقاومت الکتریکی حسگر در معرض مقادیر مختلف گاز اتانول و برای ولتاژهای مختلف مجدداً اندازه‌گیری شد و پاسخ حسگر به صورت نسبت مقاومت الکتریکی حسگر در معرض هوا (R_a) به مقاومت الکتریکی آن در معرض گاز اتانول (R_g) مطابق رابطه‌ی (۱) محاسبه گردید.

$$S = R_a / R_g \quad (1)$$



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کلوخه‌سازی شده در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت



شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده پس از کلوخه‌سازی در دمای الف: ۴۰۰°C، ب: ۷۵۰°C، ج: ۹۰۰°C به مدت ۴ ساعت

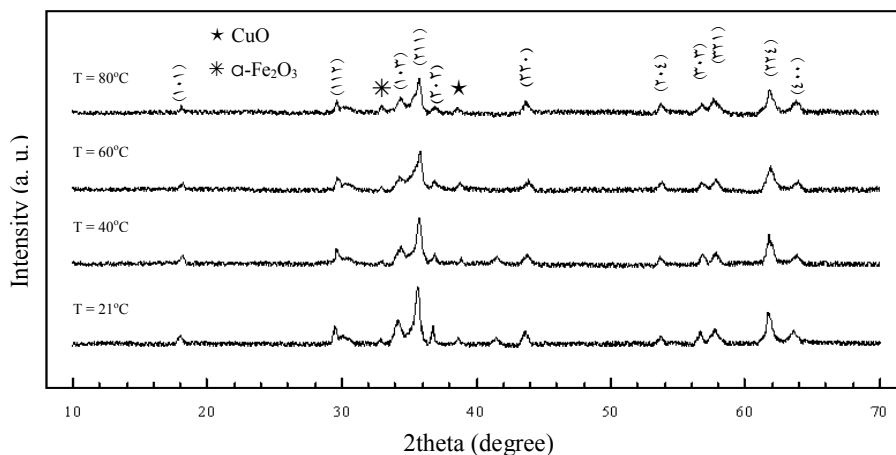
پراکندگی اندازه‌ی آنها افزایش یافته و کلوخه‌ای از ذرات بسیار بزرگ به دست می‌آید. جدول (۲) اندازه‌ی میانگین ذرات و میزان انحراف از اندازه‌ی میانگین آنها را در دماهای کلوخه‌سازی مختلف نشان می‌دهد.

تصاویر SEM شکل (۳) ریخت‌شناسی و اندازه‌ی ذرات تهیه شده پس از کلوخه‌سازی در دمای ۴۰۰، ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهند. با افزایش دمای تکلیس، اندازه‌ی میانگین ذرات و میزان

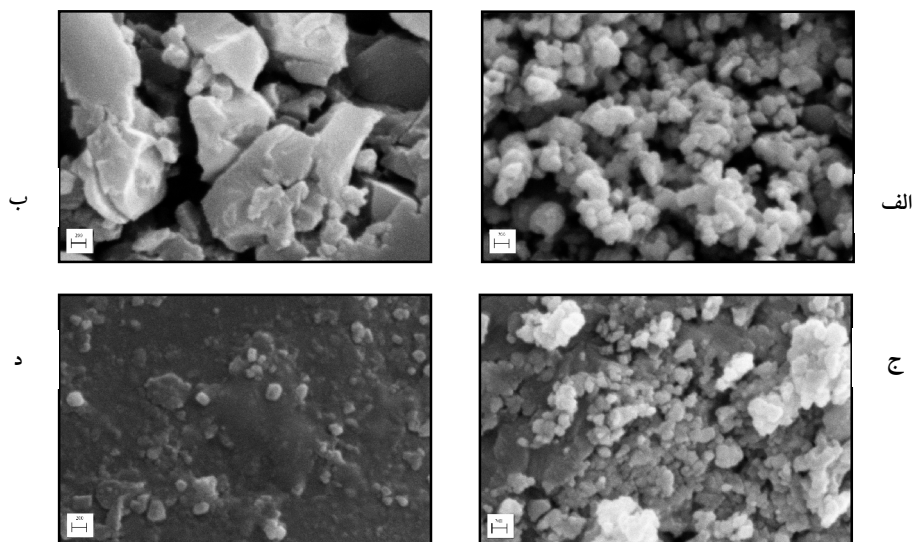
۱. بررسی اثر دمای رشد بر ذرات فریت مس
 شکل (۴) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با افزایش دمای رشد میزان بلورینگی کاهش یافته است و در همه‌ی نمونه‌ها ناخالصی کوچکی مربوط به اکسید مس و فاز آلفای اکسید آهن وجود دارد.

جدول ۲- اندازه‌ی میانگین ذرات در دماهای کلوخه‌سازی مختلف

اندازه‌ی میانگین ذرات (nm)	دمای کلوخه‌سازی ($^{\circ}\text{C}$)
45 ± 1	۴۰۰
105 ± 4	۷۵۰
366 ± 42	۹۰۰



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده در دماهای رشد مختلف پس از کلوخه‌سازی در دمای 750°C به مدت ۴ ساعت



شکل ۵- تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده در دمای الف: 21°C ، ب: 40°C ، ج: 60°C و د: 80°C پس از کلوخه‌سازی در دمای 750°C به مدت ۴ ساعت

750°C به مدت ۴ ساعت نشان می‌دهد. با افزایش دمای رشد به 40°C کلوخه‌ای از ذرات بزرگ به دست آمده و

شکل (۵) تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌ها در دماهای رشد مختلف را پس از کلوخه‌سازی در دمای

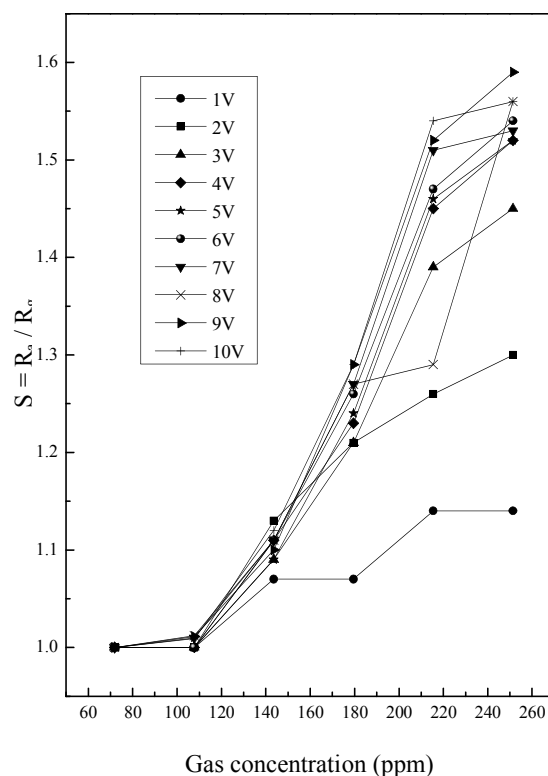
۲. فریت مس به‌عنوان حسگرگازی

شکل (۶) پاسخ حسگر ساخته شده از فریت مسی که در دمای محیط تهیه و به مدت ۴ ساعت در دمای 750°C کلوخه‌سازی شده است را برای مقادیر مختلف گاز اتانول، در دمای محیط و تحت اعمال ولتاژهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به شکل مذکور، نمودار حاصل از اعمال ولتاژ ۲V با داشتن ضریب همبستگی حدود ۰٫۹۷، در یک ناحیه خطی گسترده نسبت به سایر ولتاژهای اعمال شده برای عملکرد حسگر مناسب‌تر می‌باشد. نزدیک بودن این ضریب به عدد یک بیانگر برازش مناسب داده‌های تجربی با یک خط راست است.

سپس در دمای رشد ۶۰ و ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مجدداً ذرات کوچک‌تری مشاهده گردید. اما در مقایسه با ذرات تهیه شده در دمای محیط، میزان کلوخه شدن ذرات حاصل در دماهای رشد بالاتر، بیش‌تر و یکنواختی آن‌ها کم‌تر است. جدول (۳) تغییرات اندازه‌ی میانگین ذرات بر حسب دمای رشد آن‌ها را به‌همراه انحراف از اندازه‌ی میانگین ذرات نشان می‌دهد.

جدول ۳- اندازه‌ی میانگین ذرات در دماهای رشد مختلف

اندازه‌ی میانگین ذرات (nm)	دمای رشد ($^{\circ}\text{C}$)
105 ± 4	۲۱
320 ± 39	۴۰
91 ± 6	۶۰
117 ± 7	۸۰



شکل ۶- نمودار پاسخ حسگر فریت مس و برمید پتاسیم بر اساس غلظت گاز اتانول تحت ولتاژهای مختلف ۱-۱۰V

گرفته شد. نمودار تشخیص گاز اتانول توسط حسگر برمید پتاسیم در شکل (۷) نشان داده شده است. مقدار

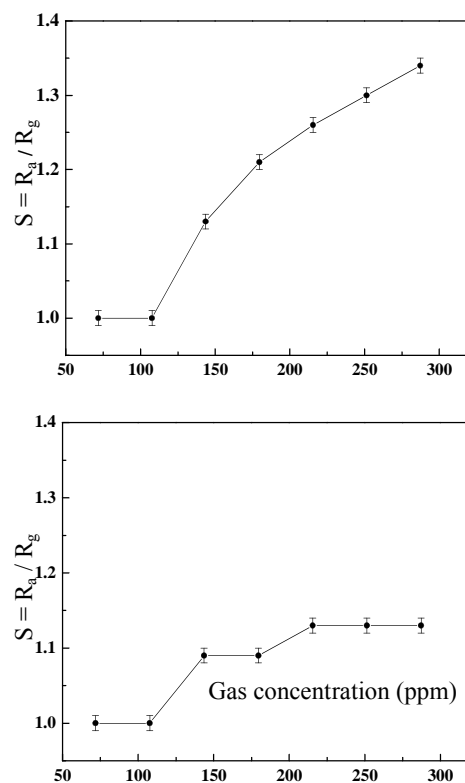
حسگر مشابهی از برمید پتاسیم و بدون وجود فریت مس نیز ساخته و برای تشخیص گاز اتانول به‌کار

است. لذا در این تحقیق چند نمونه در دماهای رشد متفاوت تولید شد و پس از ریخت‌شناسی آن‌ها توسط SEM دمای 60°C به عنوان دمای بهینه که در آن اندازه‌ی ذرات تهیه شده کوچک‌ترین مقدار ممکن را دارند (حدود 90 nm)، انتخاب گردید. در الگوی XRD نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف رشد ناخالصی کوچکی مربوط به اکسید مس و فاز آلفای اکسید آهن نیز مشاهده گردید. در مرحله‌ی بعد مراحل تشکیل فاز رسوب خشک شده از طریق کلوخه‌سازی در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی کلوخه‌سازی شده در دمای 750°C ساختار تتراگونال این ذرات را نشان می‌دهد. تصاویر SEM نمونه‌های ساخته شده نشان دادند که با افزایش دمای کلوخه‌سازی، اندازه‌ی میانگین نانوذرات تا 366 nm افزایش می‌یابد. بررسی نتایج حاصل از کاربرد حسگر فریت مس برای تشخیص گاز اتانول نشان داد که بهترین ولتاژ برای عملکرد این حسگر 2 V می‌باشد. مزیت این حسگر نسبت به موارد مشابه گزارش شده [5] این است که در دمای اتاق قادر به شناسایی است. همچنین نتایج به‌دست آمده برای غلظت‌های مختلف گاز اتانول نشان دادند که در غلظت‌های کمتر از 100 ppm از این گاز، حسگر هیچ پاسخی از خود نشان نمی‌دهد اما با افزایش غلظت گاز، پاسخ حسگر نیز افزایش می‌یابد.

منابع

- [1] Chauhan, S.; Ojha, C.; Shrivastava, A.K.; "Synthesis and characterization of CuFe_2O_4 nanoparticles", *International Journal of Theoretical & Applied Sciences* 1 (2009) 9-11.
- [2] Liu, T.; Wang, L.; Yang, P.; Hu, B.; "Preparation of nanometer CuFe_2O_4 by auto-combustion and its Catalytic activity on the thermal decomposition of

خطای سیستماتیک 0.01 می‌باشد که در نمودارهای مذکور نشان داده شده است. مقایسه‌ی مقادیر به‌دست آمده از هر دو حسگر با و بدون برمید پتاسیم نشان می‌دهد که حسگر برمید پتاسیم پاسخ اندکی به گاز اتانول می‌دهد و افزودن فریت مس به حسگر، میزان پاسخ را افزایش می‌دهد.



شکل ۷- نمودارهای پاسخ حسگر فریت مس و برمید پتاسیم (بالا) و برمید پتاسیم (پایین) بر حسب غلظت گاز اتانول تحت ولتاژ مختلف 2 V می‌باشد

جمع‌بندی

در این تحقیق نانوذرات CuFe_2O_4 به روش هم‌رسوبی شیمیایی در حضور اسید اولئیک به عنوان پایدارساز ساخته شدند. از آنجایی که در روش هم‌رسوبی یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در تشکیل دانه‌بندی و رسوب محصول دمای رشد هم روی عملکرد پایدار ساز و هم در سنتتیک رشد و دانه‌بندی رسوب آمورف بسیار مؤثر

- [7] Feng, M.; Yang, A.; Zuo, X.; Vittoria, C.; Harris, V.; "Ab initio study on Copper ferrite", *Journal of Applied Physics* 107 09A521, (2010).
- [8] Nedkov, I.; Vandenberghe, R.E.; Marinova, T.; Thaidades, P.; Merodiiska, T.; Avramova, I.; "Magnetic structure and collective Jahn-Teller distortions in nanostructured particles of CuFe_2O_4 ", *Applied Surface Science* 253 (2006) 2589-2596.
- [9] Maaz, K.; Karim, S.; Mashiatullah, A.; Liu, J.; Hou, M.D.; Sun, Y.M.; Duan, J.L.; Yao, H.J.; Mo, D.; Chen, Y.F.; "Structural analysis of nickel cobalt ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route", *Physica B* 404 (2009) 3947-3951.
- ammonium perchlorate", *Material Letters* 62 (2008) 4056-4058.
- [3] Yang, H.; Yan, J.; Lu, Z.; Cheng, X.; Tang, Y.; "Photo Catalytic activity evaluation of tetragonal CuFe_2O_4 nanoparticles for the H_2 evolution under visible light irradiation", *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 715-719.
- [4] Faungnawakij, K.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K.; "Crystal structure and Surface species of CuFe_2O_4 Spinel Catalysts in steam reforming of dimethyl ether", *Applied Catalysis Environmental* 92 (2009) 341-350.
- [5] Sun, Z.; Liu, L.; Jia, D.; Pan, W.; "Simple Synthesis of CuFe_2O_4 nanoparticles as gas-sensing materials", *Sensors and Actuators B* 125 (2007) 144-148.
- [6] Tao, S.; Gao, F.; Liu, X.; Sorensen, O., "Preparation and gas-sensing properties of CuFe_2O_4 at reduced temperature", *Materials Science and Engineering B* 77 (2000) 172-176.