

اللَّهُ الرَّحْمَنُ الرَّحِيمُ



دانشکده فیزیک

گرایش نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

سنتز نانوساختارهای فریت نیکل با هدف بکارگیری در حسگری

یونس ظهراپی

استاد راهنما اول :

دکتر محمد ابراهیم قاضی

استاد راهنمای دوم :

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ماه ۱۳۹۱

تقدیم بابوسه بردستان پدرم:

او که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی سخاوت، سکوت، مهربانی و ...

تقدیم به مادرم:

آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلمم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.

تقدیم به برادرانم:

که همواره در طول تحصیل متحمل زحمتم بودند و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودشان مایه دلگرمی من می باشد.

تقدیم به خواهرانم:

که وجودشان شادی بخش و مایه آرامش من است.

تقدیر و تشکر

بسی شایسته است که با دود فراوان خدمت خانواده کرامی، دلسوز و خداکارم که پیوسته جرعه نوش جام تعلیم و تربیت، فضیلت و انسانیت آنها بوده ام و همواره چراغ وجودشان روشنگر راه من در سختی ها و مشکلات بوده است، از ایشان تقدیر و تشکر نمایم.

با سپاس فراوان از استاد راهنمای فریخته ام جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی که در طول مدت انجام این پایان نامه از رهنمودهای علمی و اخلاقی ایشان بهره مند شدم و درگاه خداوند بزرگ را شاکرم که افتخار شاگردی ایشان را نصیبم نمود. از استاد کرامی جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد به خاطر رهنمودهای علمی و اخلاقی ارزنده شان بسیار سپاسگزارم.

همچنین از اساتید محترم جناب آقای دکتر حسین عثقی و جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که زحمت داورسی این پایان نامه را تقبل نموده اند، صمیمانه تشکر می نمایم.

از تمامی دوستان، همکلاسی های کرامیم و همکارانم در آزمایشگاه که بخطاتی سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار گذاشتند و همیشه اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار داده و به من درس صداقت و مهرورزی آموختند بسیار سپاسگزار می باشم.

از جناب آقای مهندس کبیریان در آزمایشگاه تجزیه مواد (XRF و XRD) صمیمانه تشکر می کنم.

در پایان از زحمات آقای صفری در دفتر اسکنده و همچنین از خانم عرب و آقای عسکری در آزمایشگاه رشد بلور صمیمانه قدردانی می کنم.

برای تمامی شاعران که بنده را مورد لطف و عنایت خود قرار داده اید، توفیق روز افزون را نخواهم.

یونس ظهرابی

yoneszohrabi@yahoo.com

تعهدنامه

اینجانب **یونس ظهراپی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانوفیزیک** دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه: **سنتز نانوساختارهای فریت نیکل با هدف بکارگیری در حسگری** تحت راهنمایی **دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد**؛ متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

حسگرهای گازی دستگاههایی هستند که برای آشکارسازی حضور یک گاز بخصوص مورد استفاد قرار می‌گیرد. فریت نیکل یکی از مهمترین اکسیدهای فلزی نیمه رسانا است که خاصیت حسگری خوبی از خود نشان داده است. در این تحقیق تجربی مورفولوژی، خواص ساختاری و خواص حسگری نانوساختارهای فریت نیکل با آرایش روی که با دو روش میکروویو و سل-ژل رشد داده شده اند، مورد بررسی قرار گرفته است. مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این روش‌ها نیتراهای فلزی و اسید اوره هستند. در این تحقیق برای مشخصه یابی ساختاری نمونه‌ها از دستگاههای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و پراش اشعه ایکس استفاده کرده‌ایم. مشاهده شد که ساختار نمونه‌ها اسپینلی مکعبی بدون حضور ناخالصی می‌باشد. عملکرد حسگری نانوساختارهای فریت نیکل که با روی آرایش شده بود برای گازهای پرکاربرد و مهم از قبیل گاز مایع، استون، متانول بررسی شد. ابتدا عملکرد حسگری هر نمونه در دمای کار متفاوت بررسی و دمای کار بهینه برای هر گاز تعیین شد. سپس در دمای کار مناسب، حسگری نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف گاز مورد نظر بررسی شد. مشاهده شد که حسگرهای ساخته شده حساسیت خوبی نسبت به گازهای مورد بررسی دارند. نتایج نشان داد که حسگرها گزینش بسیار خوبی نسبت به بخار استون در مقایسه با دو گاز دیگر از خود نشان می‌دهند.

کلید واژه‌ها: حسگرهای گازی، نانوساختار، فریت نیکل، میکروویو، سل-ژل

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- **ظهرابی و یونس، قاضی، محمدابراهیم، ایزدی فرد، مرتضی،** "سننتز نانوساختارهای فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) به روش میکروموج و بررسی خواص حسگری آنها" کنفرانس فیزیک ایران-دانشگاه یزد- شهریور ۱۳۹۱.

2- **Yones Zohrabi, Mohammad Ebrahim Ghazi, Morteza Izadifard** " Acetone vapor sensing characteristics of Ni-Zinc ferrite ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) Nanoparticles" 15th Iranian Physical Chemistry Conference University of Tehran, September 3-6, 2012.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه ای فریت ها

۲	۱-۱ فریت ها
۲	۱-۱-۱ تاریخچه فریت ها
۳	۲-۱-۱ انواع فریت ها
۴	۳-۱-۱ فریت های اسپینل
۶	۲-۱ ویژگی های فریت نیکل
۶	۱-۲-۱ ساختار فریت نیکل
۷	۳-۱ روش های ساخت نانوذرات فریتی
۸	۱-۳-۱ روش همرسوبی
۸	۲-۳-۱ روش سل-ژل
۱۱	۳-۳-۱ سنتز احتراقی
۱۲	۴-۳-۱ روش گرمادهی با میکرو موج
۱۳	۴-۱ کاربردهای نانوذرات فریتی

فصل دوم: حسگرهای گازی و پارامترهای موثر در فرآیند حسگری

۱۶	۱-۲ مقدمه
۱۹	۲-۲ اساس عملکرد حسگرهای فریت نیکل
۲۰	۱-۲-۲ اثر دما بر حسگری نانو ساختارهای NiFe_2O_4
۲۱	۲-۲-۲ اثر اندازه دانه در مشخصات حسگری گاز
	۳-۲-۲ بررسی اثر ناخالصی روی خواص ساختاری و حسگری حسگرهای بر پای اکسید فلزی (فریت نیکل
۲۲	NiFe_2O_4)

فصل سوم: معرفی و نحوه کار سیستم های آزمایشگاهی به کار گرفته شده

۲۶	۱-۳ دستگاه مایکروویو
۲۷	۲-۳ کوره الکتریکی لوله ای
۲۸	۳-۳ دستگاه پرس
۲۹	۴-۳ عنصر حسگر

۲۹ سامانه حسگری ساخته شده برای اندازه گیری حساسیت عنصر حسگری
۳۰ معرفی سیستم های مشخصه یابی ساختاری نمونه ها
۳۱ ۱-۶-۳ دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)
۳۳ ۷-۳ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

فصل چهارم: ساخت حسگر بر پایه نانوساختارهای فریت نیکل و تحلیل نتایج

۳۶ ۱-۴ مقدمه
۳۶ ۲-۴ تهیه نانو ذرات فریت نیکل-روی به دو روش مایکروویو و سل-ژل
۳۶ ۱-۲-۴ مواد اولیه
۳۷ ۲-۲-۴ تهیه به روش مایکروویو
۳۸ ۳-۲-۴ تهیه به روش سل-ژل خود احتراقی (S-G)
۳۹ ۴-۲-۴ مرحله بازپخت
۴۰ ۳-۴ تاثیر روش سنتز و دما بر خواص ساختاری نانوذرات فریت نیکل-روی ($Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$)
۴۰ ۱-۳-۴ آنالیز طیفهای پراش اشعه ایکس نمونه ها
۵۱ ۲-۳-۴ بررسی تصاویر FESEM
۵۳ ۴-۴ عملکرد حسگری نانوساختارهای فریت نیکل آلیبده با روی ($Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$)
۵۹ ۵-۴ نتایج حاصل از حسگری نانوساختار فریت نیکل-روی ($Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$)
۵۹ ۱-۵-۴ نتایج حاصل از حسگری گاز LPG
۶۰ ۱-۱-۵-۴ پاسخ حسگر
۶۲ ۲-۱-۵-۴ زمان پاسخ و بازگشت حسگر
۶۴ ۳-۱-۵-۴ پاسخ بر اساس تغییرات غلظت گاز
۶۷ ۲-۵-۴ نتایج حاصل از حسگری بخار استون
۷۲ ۳-۵-۴ نتایج حاصل از حسگری بخار متانول
۷۶ ۴-۵-۴ گزینش گاز
۷۹ نتیجه گیری
۸۱ چشم انداز آینده
۸۲ مراجع

فهرست اشکال

شکل	صفحه
شکل ۱-۱	شیوه توزیع یونها در ساختار اسپینلی..... ۵
شکل ۲-۱	نمایش مکان های ۴ وجهی و ۸ وجهی در فریت های مکعبی..... ۶
شکل ۳-۱	سلول واحد ساختار اسپینل مکعبی فریت نیکل..... ۷
شکل ۴-۱	فرآیند وسازوکار روش سل ژل برای تهیه نانوذرات..... ۱۱
شکل ۱-۲	وابستگی دمایی پاسخ حسگر فریت نیکل ($NiFe_2O_4$) نسبت به گاز LPG..... ۲۱
شکل ۲-۲	تصویر SEM نانوذرات فریت نیکل آلیایده با مس که به صورت کلوخه ای رشد کرده اند..... ۲۲
شکل ۳-۲	(الف) نمودار حساسیت-دما برای حسگر بر پایه نانوذرات فریت نیکل که با ناخالصی های فلزی کبالت و منگنز آلیایده شده است. گاز آشکار سازی شده استون میباشد. (ب) پاسخ حسگر $Ni_{0.99}Co_{0.01}Mn_{0.02}Fe_{1.98}O_4$ به گازهای استون، LPG، اتانول و متانول..... ۲۳
شکل ۴-۲	نمودار حساسیت-دما برای حسگرهای گازی بر پایه نانو ساختارهای فریت نیکل و آلیایده با پالادیم برای آشکارسازی گاز کلرین..... ۲۴
شکل ۱-۳	تصویری از دستگاه میکروویو موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۷
شکل ۲-۳	تصویری از کوره الکتریکی مورد استفاده در این پایان نامه مستقر در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۸
شکل ۳-۳	تصویری از دستگاه پرس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۸
شکل ۴-۳	تصویری از قرص آماده شده جهت حسگر گازی..... ۲۹
شکل ۵-۳	راکتور حسگر گازی موجود در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۰
شکل ۶-۳	طیف پراش پرتو اشعه ایکس نانوذرات فریت نیکل تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت..... ۳۱
شکل ۷-۳	(الف) نمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل XMD-300 در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرار گرفتن نمونه..... ۳۲
شکل ۸-۳	تصویر SEM نانو ساختار فریت نیکل تهیه شده به روش خوداحتراقی..... ۳۴
شکل ۹-۳	(الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM Hitachi S,4160) مورد استفاده در این مطالعه مستقر در دانشگاه تهران (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه در سیستم SEM..... ۳۴
شکل ۱-۴	محلول نهایی بدست آمده..... ۳۷
شکل ۲-۴	پودرهای تهیه شده به روش میکروویو..... ۳۸
شکل ۳-۴	ژل تهیه شده به روش سل-ژل..... ۳۸
شکل ۴-۴	پودرهای تهیه شده به روش خود احتراقی..... ۳۹
شکل ۵-۴	نمودار مراحل مختلف ساخت نانوذرات به دو روش میکروویو و سل-ژل و همچنین مشخصه یابی آنها..... ۴۰
شکل ۶-۴	طیفهای پراش اشعه ایکس برای نمونه های A-MW تا D-MW..... ۴۲
شکل ۷-۴	طیف های پراش اشعه ایکس برای نمونه های E-MW تا H-MW..... ۴۴
شکل ۸-۴	طیف های پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه های (الف) I-MW (ب) J-MW (ت) K-MW..... ۴۶

شکل ۹-۴ طیف XRD نمونه S-G و انطباق آن با نمونه موجود در نرم افزار آنالیز x-pert highscore (Ref. Code=01-087-)..... 2338

۴۷.....

شکل ۱۰-۴ تصویرهای FESEM نمونه ی سنتز شده با روش سل-ژل (S-G) بازپخت شده در دمای 700°C . تصویر سمت چپ با مقیاس $1\mu\text{m}$ و سمت راست با مقیاس 500nm می باشد..... ۵۲

شکل ۱۱-۴ تصویرهای FESEM نمونه های سنتز شده به روش میکروویو (الف) J-MW (ب) K-MW. بازپخت شده در دمای 700°C . تصاویر سمت چپ با مقیاس $1\mu\text{m}$ و سمت راست با مقیاس 500nm است..... ۵۳

شکل ۱۲-۴ حساسیت حسگرها نسبت به 5000ppm گاز LPG در دماهای کار مختلف..... ۶۱

شکل ۱۳-۴ زمان پاسخ و بازگشت حسگر (الف) K-MW در دمای کار 300°C (ب) S-G در مای کار 350°C نسبت به 5000ppm گاز LPG..... ۶۳

شکل ۱۴-۴ پاسخ حسگرهای K-MW در دمای کار 300°C و S-G در دمای کار 350°C نسبت به غلظت های متفاوت گاز LPG..... ۶۵

شکل ۱۵-۴ حساسیت فریت نیکل به چند گاز مختلف بصورت تابعی از دمای کار..... ۶۷

شکل ۱۶-۴ حساسیت حسگرها نسبت به 1000ppm بخار استون در دماهای کار مختلف..... ۶۸

شکل ۱۷-۴ نمودار حساسیت فریت نیکل آلاینده با روی نوع-p در دمای کار متفاوت..... ۷۰

شکل ۱۸-۴ پاسخ حسگر(الف) K-MW در دمای کار 250°C و (ب) S-G در دمای کار 300°C نسبت به غلظت های متفاوت بخار استون..... ۷۰

شکل ۱۹-۴ حساسیت حسگرها نسبت به 1000ppm بخار متانول در دماهای کار مختلف..... ۷۲

شکل ۲۰-۴ نمودار حساسیت فریت روی در دمای کار متفاوت نسبت به 1000ppm بخار متانول..... ۷۴

شکل ۲۱-۴ پاسخ حسگرهای (الف) K-MW در دمای کار 250°C و (ب) S-G در دمای کار 300°C نسبت به غلظت های متفاوت بخار متانول..... ۷۵

شکل ۲۲-۴ حساسیت حسگر نمونه (الف) K-MW (ب) S-G نسبت به 1000ppm از گازهای متفاوت در دمای کار بهینه..... ۷۸

۷۸.....

فهرست جداول

جدول	صفحه
جدول ۱-۴ مواد اولیه بکار برده شده در ساخت نانوذرات.....	۳۶
جدول ۲-۴ شرایط تهیه نمونه های A-MW تا D-MW با زمان بازپخت ۸ ساعت.....	۴۱
جدول ۳-۴ شرایط تهیه نمونه های E-MW تا H-MW با زمان بازپخت ۶ ساعت.....	۴۳
جدول ۴-۴ شرایط تهیه نمونه های I-MW تا K-MW با زمان بازپخت ۴ ساعت.....	۴۵
جدول ۵-۴ شرایط تهیه نمونه S-G.....	۴۷
جدول ۶-۴ پارامترهای محاسبه شده از داده های XRD.....	۵۱
جدول ۷-۴ پارامترهای محاسبه شده برای نمونه فریت نیکل آلاینده با روی.....	۵۱
جدول ۸-۴ خواص فیزیکی و شیمیایی استون.....	۵۵
جدول ۹-۴ خواص فیزیکی و شیمیایی متانول.....	۵۶
جدول ۱۰-۴ پارامترهای اندازه گیری شده نمونهی K-MW برای ۵۰۰۰ppm گاز LPG و در دماهای کار مختلف.....	۶۲
جدول ۱۱-۴ پارامترهای اندازه گیری شده نمونهی S-G برای ۵۰۰۰ppm گاز LPG در دماهای کار مختلف.....	۶۲
جدول ۱۲-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت گاز LPG در دمای کار ۳۰۰ درجه مربوط به نمونه ی K-MW.....	۶۵
جدول ۱۳-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت گاز LPG در دمای ۳۵۰ درجه مربوط به نمونه ی S-G.....	۶۶
جدول ۱۴-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای ۱۰۰۰ppm استون در دماهای کار مختلف مربوط به نمونهی K-MW.....	۶۸
جدول ۱۵-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای ۱۰۰۰ppm استون در دماهای کار مختلف مربوط به نمونه ی S-G.....	۶۹
جدول ۱۶-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت بخار استون در دمای بهینه کار ۲۵۰°C.....	۷۱
جدول ۱۷-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت بخار استون در دمای بهینه کار ۳۰۰°C.....	۷۱
جدول ۱۸-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای ۱۰۰۰ppm بخار متانول در دماهای کار مختلف مربوط به نمونه ی K-MW.....	۷۳
جدول ۱۹-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای ۱۰۰۰ppm بخار متانول در دماهای کار مختلف مربوط به نمونه ی S-G.....	۷۳
جدول ۲۰-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت بخار متانول در دمای بهینه کار ۲۵۰°C مربوط به حسگر K-MW.....	۷۶
جدول ۲۱-۴ پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت بخار متانول در دمای بهینه کار ۳۰۰°C مربوط به حسگر S-G.....	۷۶

جدول ۲۲-۴ گزینش استون نسبت به گاز مایع در دماهای مختلف برای حسگرهای K-MW و S-G. ۷۷.....

فصل اول

مقدمه ای بر فریت ها

۱-۱ فریت ها

سرامیک های بر پایه ی اکسیدهای فلزی که رفتار فری مغناطیسی از خود نشان می دهند تحت عنوان فریت^۱ ها شناخته می شوند که جزء اصلی تشکیل دهنده آن اکسید آهن می باشد [۱]. فریت ها دارای یک شبکه از یون های فلزی مثبت (Fe^{3+} و M^{2+} که نماد M معرف یک عنصر فلزی نظیر Mn, Ni, Zn و... می باشد) و یون های منفی (O^{2-}) هستند. بنابراین نقش یون ها در این ساختار حائز اهمیت است. در چنین شرایطی چینش یون ها که همان ساختار بلوری را ایجاد می کنند نقش مهمی در برهمکنش های مغناطیسی و در نتیجه خواص مغناطیسی ماده خواهد داشت [۲]. فریت ها به دو گروه کلی نرم و سخت تقسیم می شوند. فریت های سخت با میدان وادارندگی^۲ بزرگ، انرژی مغناطیسی را در خود ذخیره می کنند که مقدار این انرژی ذخیره شده به میزان پسماند مغناطیسی بستگی دارد [۳]. نفوذپذیری مغناطیسی بالا و اتلاف انرژی کم از خواص فریت های نرم می باشد. به طور کلی فریت های با وادارندگی مغناطیسی کمتر از 10A/M، فریت نرم و فریت های با وادارندگی مغناطیسی بیش از 100A/M، فریت سخت محسوب می شوند [۱].

۱-۱-۱ تاریخچه فریت ها

تحقیقات علمی راجع به فریت ها از اواسط قرن نوزدهم آغاز شده است. این تحقیقات به طور جدی توسط دو دانشمند ژاپنی به نامهای تاکشی^۳ و یوگورو^۴ به منظور صنعتی کردن این مواد دنبال شد. نتایج تحقیقات آنها بر روی فریت های مس و کبالت در سال ۱۹۳۲ ارائه گردید [۳]. پس از جنگ جهانی دوم در سال ۱۹۴۶ شخصی به نام اسنوک^۵ وجود ماده ای مغناطیسی از جنس سرامیک (فریت) با خاصیت

¹ Ferrite

² Coercive Field

³ Takeshi

⁴ Yogoro

⁵ Snoek

نفوذپذیری مغناطیسی بسیار بالا، مقاومت الکتریکی خوب و تلفات هدایتی کم جهت استفاده در رادارها را کشف و در سال ۱۹۴۷ نتیجه تحقیقات خود را منتشر کرد. در سال ۱۹۴۸ شخصی به نام نیل^۱ یک تئوری بر مبنای خواص فری مغناطیس^۲ ارائه داد. پس از آن تحقیقات روی خواص مغناطیس فریت‌ها گسترش یافت و دانشمندان دیگری توانستند ترکیبات مختلفی از مخلوط اکسیدهای آهن، نیکل، منگنز و روی را مورد آزمایش قرار داده و به نتایج بسیار مطلوبی نظیر مقاومت الکتریکی بالا در مقایسه با فلزات دست یابند [۳].

۱-۱-۲ انواع فریت‌ها

فریت‌ها از نظر ساختار بلوری را می‌توان به سه دسته تقسیم بندی نمود [۱-۲]:

- ۱- فریت‌های نرم با ساختار اسپینل^۳ مکعبی مانند فریت‌های نیکل، منگنز.
- ۲- فریت‌های نرم با ساختار گارنتی^۴. فریت‌ها با ساختار گارنتی نیز دارای یک ساختار ۱۲ وجهی همانند گارنت هستند و فرمول شیمیایی آنها به شکل $M_3Fe_5O_{12}$ می‌باشد که نماد M در این رابطه یکی از عناصر خاکی کمیاب شامل Y، La و Gd است. سلول واحد مکعبی این ساختار شامل ۱۶۰ اتم است. یکی از گارنت‌های شناخته شده گارنت ایتريوم آهن با فرمول شیمیایی $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) است [۲].
- ۳- فریت‌های سخت با ساختار مگنتو پلیمبیت^۵ (هگزگونال) مانند هگزا فریت‌های باریوم و استرانسیوم. این فریت‌ها دارای فرمول شیمیایی عمومی $MFe_{12}O_{19}$ هستند که در آن نماد M معرف یک عنصر فلزی نظیر Ba، Pb و یا Sr می‌باشد. فریت باریوم ($BaFe_{12}O_{19}$) شناخته ترین فریت هگزگونال است. این فریت‌ها به خاطر ساختار هگزگونال خود دارای ناهمسانگردی مغناطیسی^۶ زیادی هستند.

¹ Neel

² Ferrimagnetic

³ Spinle

⁴ Garent structure

⁵ Magnetoplumbite

⁶ Magnetic Anisotropy

در ادامه از سه دسته فریت های ذکر شده به معرفی دسته اول، یعنی فریت های اسپینل می پردازیم.

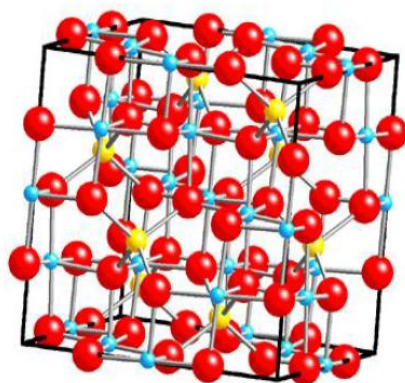
۳-۱-۱ فریت های اسپینل

فریت های اسپینل یک گروه بزرگ از اکسیدها هستند که دارای فرمول شیمیایی عمومی MFe_2O_4 می باشند. در این فرمول M یک یون دو ظرفیتی مانند Mg, Co, Mn و یا Ni است. این نوع فریت ها بجز فریت کبالت از نظر مغناطیسی نرم هستند و میدان وادارندگی کوچکی دارند. قدیمی ترین ماده مغناطیسی شناخته شده مگنتایت (سنگ آهنریا) یا فریت آهن با فرمول $FeOFe_2O_3$ یا Fe_3O_4 است [۴]. ساختار اسپینل اولین بار توسط برگ و نیشیکاوا در سال ۱۹۱۵ مطرح شد. در سلول واحد این ساختار به طور کلی ۵۶ یون وجود دارد که یک سلول واحد بزرگ شامل ۸ واحد مولکولی با فرمول AB_2O_4 را تشکیل می دهد که A و B به ترتیب معرف یون های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی می باشند. این ساختار، شامل یک شبکه اصلی از یون های اکسیژن که که یک ساختار مکعبی مرکز وجوه پر^۱ تشکیل می دهند، می باشد که دارای دو جایگاه چهاروجهی^۲ یا مکان A و جایگاه هشت وجهی^۳ یا مکان B هستند. در جایگاههای چهار وجهی، یون های مغناطیسی توسط چهار اکسیژن که در گوشه های چهار وجهی واقع اند، احاطه می شوند. بعلاوه یون ها در این دو زیر شبکه می توانند وابسته به شرایط ساخت یا رفتار حرارتی، جابجا شوند. شکل ۱-۱ مکان های ۴ وجهی و ۸ وجهی را نمایش می دهد.

¹ Face center cubic

² Tetrahedrall

³ Octahedrall



- Tetrahedral site (A)
- Octahedral site (B)
- FCC lattice site (Oxygen atom)

شکل ۱-۱: شیوه توزیع یونها در ساختار اسپینلی [۵].

با توجه به نحوه توزیع کاتیون ها سه نوع فریت اسپینلی می توانیم داشته باشیم:

۱- ساختار اسپینل نرمال، که در آن همه ی یون های M^{2+} مکان های A را اشغال می کنند. فرمول

شیمیایی چنین فریت هایی مانند فریت روی به صورت $M^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$ است.

۲- ساختار اسپینل معکوس، که همه یون های M^{2+} در مکان های B هستند و یون های Fe^{3+} به

طور مساوی میان مکان های A و B توزیع می شوند. فرمول ساختاری چنین فریت هایی به

صورت $Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ است. مانند فریت آهن، فریت نیکل.

۳- ساختار اسپینل مخلوط، هنگامی که کاتیون های M^{2+} و Fe^{3+} هر دو مکان A و B را اشغال

میکنند. فرمول ساختاری چنین فریت هایی مانند فریت منگنز به صورت $[M^{2+} Fe^{3+}]$

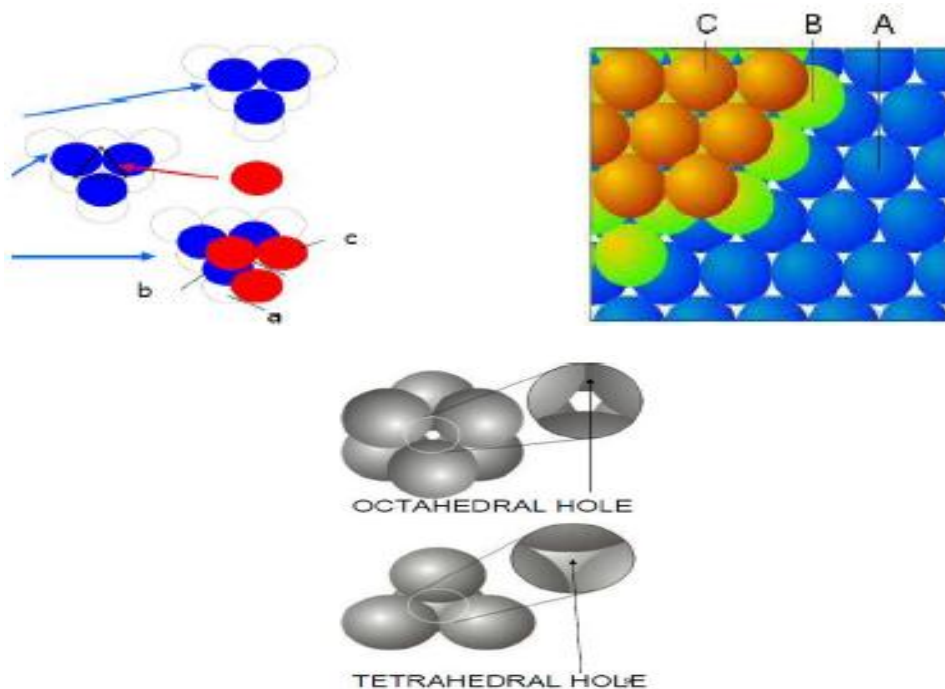
$M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ است. همچنین فریت های Mn-Zn نیز ساختار اسپینل مخلوط دارند. (Zn^{2+})

ترجیحا مکان های A را اشغال می کنند) $Zn^{2+}Mn_y^{2+}Fe_{1-x-y}^{3+}[Mn_{1-x-y}^{2+}Fe_{1+x+y}^{3+}]O_4^{2-}$

[۶۲]. در یک سلول واحد در بین جایگاه یون های اکسیژن دو نوع جایگاه بین شبکه ای یافت

می شود که عبارتند از جایگاه های خالی محصور شده با چهار یون اکسیژن در رئوس یک

چهاروجهی و جایگاه های خالی محصور شده با شش یون اکسیژن در رئوس یک هشت وجهی. این فضاهای کوچک توسط یون های کوچکتر فلزی اشغال می شوند. معمولاً جایگاه های مکان های چهاروجهی را محل های A و جایگاه های هشت وجهی را محل های B می نامند (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: نمایش مکان های ۴ وجهی و ۸ وجهی در فریت های مکعبی [۷].

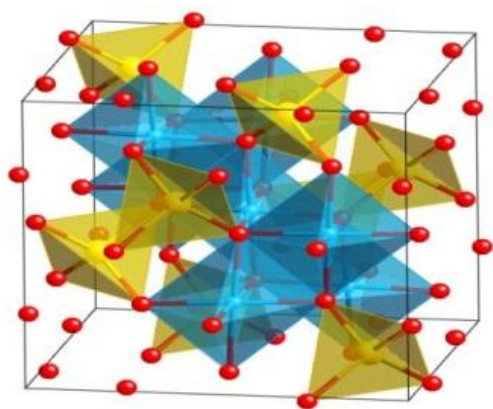
۲-۱ ویژگی های فریت نیکل

فریت نیکل با فرمول شیمیایی NiFe_2O_4 جزء دسته فریت های نرم مغناطیسی می باشد که به دلیل مقاومت الکتریکی بزرگ و وادارندگی مغناطیسی کوچک در ساخت هسته های ترانسفورماتورها، چیپ های الکتریکی و ژنراتورها و همچنین اخیراً در حسگرهای گازی مورد استفاده قرار می گیرد [۱].

۱-۲-۱ ساختار فریت نیکل

فریت نیکل دارای ساختار اسپینل مکعبی معکوس است. این ساختار شامل یک شبکه ی اصلی از

یون هایی است که دارای ساختار مرکز وجوه پر می باشند. سلول واحد این ساختار (شکل ۳-۱) شامل هشت واحد مولکولی با فرمول شیمیایی MN_2O_4 می باشد که در آن M معرف نیکل و N معرف آهن است. بنابراین در هر یک از این واحدها که اکتانت^۱ نامیده می شود، هفت یون (یک یون نیکل، دو یون آهن و چهار یون اکسیژن) و در سلول واحد آن ۵۶ یون وجود دارد [۸]. فریت نیکل دارای ثابت شبکه $۸/۳۳$ آنگستروم [۹] و گاف نواری حدود $۱/۵eV$ می باشد [۱۰].



شکل ۳-۱: سلول واحد ساختار اسپینل مکعبی فریت نیکل [۵].

۳-۱ روش های ساخت نانوذرات فریتی

طی دهه ی گذشته، به علت کاربردهای بالقوه ی نانوذرات فریتی در بسیاری از حوزه های مختلف، کوشش های بسیاری برای رشد آن ها انجام شده است. تعداد قابل توجهی از مقالات در سال های اخیر به بررسی راه های موثر برای دست یافتن به کنترل شکل و پایداری بالای نانوذرات فریتی منتشر شده است.

امروز روش های متنوعی نظیر گرما دهی با میکروویو^۱، همرسوبی^۲، سل-ژل^۳، هیدروترمال^۴،

میکروامولسیون^۵، سنتز احتراقی^۶ برای تهیه نانوذرات فریتی گزارش شده اند [۱۱].

در ادامه چهار روش مرسوم همرسوبی، سل-ژل، سنتز احتراقی و میکروویو را با تفصیل بیشتری مورد

^۱ Octant

بررسی قرار خواهیم داد.

۱-۳-۱ روش همرسوبی

همرسوبی یکی از روش‌های رایج و آسان برای ساخت نانوذرات است که معمولاً در فاز مایع در دمای اتاق و اغلب تحت جو محیط انجام می‌شود [۱۱]. در این روش ابتدا مواد اولیه در یک حلال معمولی حل می‌شوند. سپس عامل رسوب دهنده که می‌تواند یک کمپلکس، عامل کاهنده یا اکسنده باشد به این محلول اضافه می‌شود. واکنش همرسوبی شامل مراحل هسته زدایی، انعقاد و فرایند لخته سازی است. در ابتدا زمانی که ماده‌ی رسوب دهنده اضافه می‌شود گونه‌های یونی با هم ترکیب شده و ذرات ماکروسکوپی ترکیبات خنثی را تولید می‌کنند. این ذرات کوچک در آغاز آنقدر بزرگ نیستند که در محلول به صورت رسوب ته‌نشین شود. اما می‌توانند مکان‌هایی به نام هسته ایجاد کنند که تعداد ذرات بیشتری از ترکیب خنثی در محل آنها تجمع کنند. لذا ذرات به اندازه‌ی کافی رشد کرده و رسوب در محلول تشکیل می‌شود.

مزیت قابل توجه روش همرسوبی، کیفیت بسیار بالای نانومواد تولید شده است. اگر چه تولید نانومواد با ابعاد مورد نظر می‌تواند دشوار می‌باشد اما می‌توان از فاکتورهای سینتیکی موجود برای رشد ذرات استفاده کرد. افزودن عوامل کمپلکس دهنده و سورفکتانت‌ها^۷ می‌تواند در کنترل اندازه‌ی ذرات موثر باشد [۱۱ و ۱۲].

۱-۳-۲ روش سل-ژل

¹ Microwave Heating
² Coprecipitation
³ Sol-Gel
⁴ Hydrothermal
⁵ Microemulsion
⁶ Self-combustion
⁷ Surfactants

روش سل ژل یک روش شیمیایی متداول برای تولید مواد نانوذرات است به این دلیل که انجام فرآیند در دماهای نسبتاً پایین می‌باشد. این روش می‌تواند از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد [۱۱]. سل محلولی است شامل اجزاء ترکیبی، که این اجزاء به صورت ذرات کلوییدی در محلول معلق بوده و پایدار هستند. ابعاد این ذرات حدود نانومتر است که از یک طرف آنها را در برابر حل شدن پایدار می‌سازد و از طرف دیگر از رسوب آنها جلوگیری می‌کند. اگر این ذرات قدری رشد کنند و یا خاصیت شیمیایی محلول تغییر کند، رسوب می‌کنند [۱۲]. روش سل ژل بر این اساس استوار است که ابتدا یک عامل کمپلکس دهنده با ایجاد پیوندهای هیدروکربنی ضعیف با کاتیون‌ها، تشکیل یک کمپلکس می‌دهد. سپس یک عامل الکترولیتی (عامل پلیمر ساز) با قطبی کردن سرهای انتهایی کمپلکس‌ها، آنها را به هم متصل می‌کند، به نحوی که خوشه‌های کلوئیدی رشد می‌کنند. این خوشه‌های کلوئیدی به کاتیون‌ها کمک می‌کند تا بدون اتصال به یکدیگر و به طور تصادفی در مجاورت هم قرار بگیرند و جامد کلوئیدی یا ژل را ایجاد نمایند. در وضعیت ژل، پیوند زنجیره‌های کمپلکس در سل با یکدیگر برقرار می‌شود و با گرمادهی ملایم سل اولیه که معمولاً در مدت زمان طولانی انجام می‌شود پیونده تقویت شده و سل به آرامی با از دست دادن حلال به ژل، (یا جامد کلوئیدی) تبدیل می‌شود. در صورت انجام یک مرحله گرمادهی طولانی مدت در دماهای نسبتاً پایین، پیوندهای هیدروکربنی-پلیمری (شامل مواد کمپلکس ساز و پلیمرساز) به صورت بخار خارج شده و کاتیون‌ها با شعاع یونی مناسب در کنار یکدیگر باقی می‌مانند. پس از این مرحله، پودر بسیار همگنی شامل دانه‌های بسیار ریز از ماده مورد نظر تولید می‌شود.

از جمله مزیت‌های روش سل-ژل نسبت به روش‌های دیگر رشد عبارتند از مراحل سنتز ساده تر، توزیع ذرات همگن تر، واکنش پذیری بیشتر اجزا شیمیایی و کاهش مراحل ساخت. این روش می‌تواند جایگزین بسیار مناسبی برای روشهایی که در آن استفاده از آسیاب کاری‌های طولانی مدت و مکرر مورد نیاز است باشد. البته به علت حساسیت شیمیایی واکنش‌ها، این روش در مقابل ورود ناخالصی ناخواسته

بسیار حساس بوده و لذا برای انجام فرآیندها به دقت بیشتری نیاز است.

به طور کلی فرآیند کامل سل ژل، شامل دو مرحله اصلی تهیه سل اولیه از یک محلول همگن و شفاف و سپس تشکیل ژل (محلول کلونیدی) می‌باشد. روش سل ژل شامل پنج مرحله اصلی می‌باشد [۱۱ و ۱۲]:

۱- تشکیل سل: پس از مرحله ی مخلوط کردن مواد (شامل فرآیندهای واکنشی هیدرولیز تا تشکیل کمپلکس ها و پلیمر یزاسیون اولیه که گاهی با رفلاکس کردن محلول، همراه است).

۲- گرمادهی اولیه و هم زدن: برای چگالش و پلیمری کردن اولیه مونومرها به منظور تشکیل خوشه های ذرات.

۳- رشد خوشه های ذرات.

۴- چگالش ذرات: که منجر به تشکیل شبکه هایی که در تمام محیط محلول گسترش می یابند.

۵- گرمادهی نهایی و چگالش محلول: به منظور اینکه ژل تشکیل شود.

برای تهیه نانوذرات، ژل تهیه شده را ابتدا خشک نموده و سپس در دمای بالاتر تکلیس می‌نمایند و به این ترتیب نانوذرات مورد نظر تهیه می شوند. در شکل (۱-۴) به طور شماتیک مراحل سنتز مواد به روش سل ژل و تهیه نانوذرات آنها نشان داده شده است.

پنج مرحله ذکر شده تحت تاثیر شرایط اولیه واکنشی قرار دارند. عوامل موثر در آهنگ هیدرولیز و

چگالش عبارتند از [۱۱ و ۱۲]:

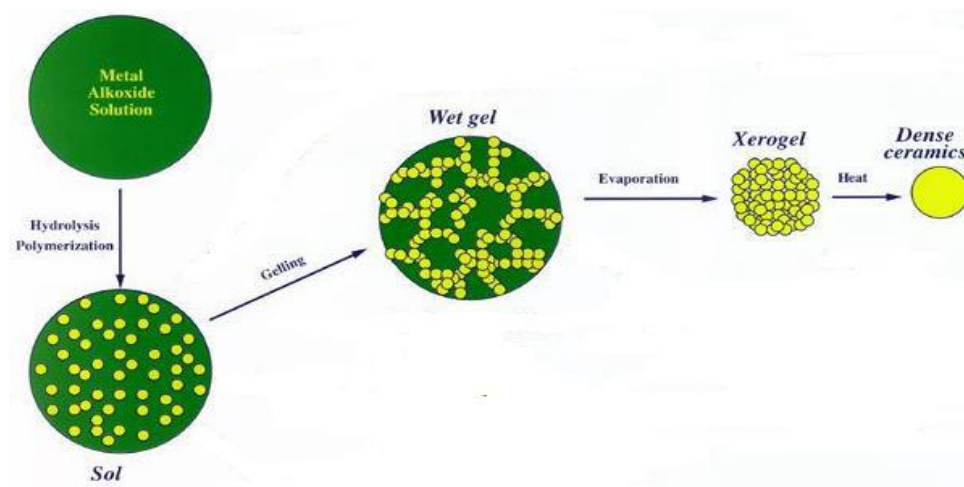
۱- غلظت و ترکیب مواد و محلولها به ویژه نوع عامل کمپلکس سازی یا پلیمر ساز.

۲- نوع و غلظت کاتالیست مورد استفاده.

۳- دما و زمان واکنش.

۴- اثر pH محلول.

۵- شرایط همزدن محلول.



شکل ۱-۴: فرآیند وسازوکار روش سل ژل برای تهیه نانوذرات [۱۱].

۳-۳-۱ سنتز احتراقی

این فرآیند که به سل ژل احتراقی نیز موسوم است. این فرایند بر پایه ساخت ژلی از نیترات فلزات استوار است که در یک واکنش احتراقی به نانوذرات ریز و همگن تبدیل می شود. در حقیقت واکنش گرمایابی بین اکسید کننده هایی مانند نیترات فلزات، نیترات آمونیوم و آمونیم پرکلرات و یک سوخت آلی همچون اوره (CH_4N_2O)، کربوهیدرازید (CH_5N_4O) و یا اسیدسیتریک انجام می شود تا خاکستری نرم و بسیار متخلخل تشکیل شود. با کلسینه کردن این ژل متخلخل در دمای مناسب می توان کمپلکس سرامیک هایی مانند فریت ها را ساخت [۱۳ و ۱۴].

عوامل مختلفی بر کیفیت محصول تولیدی به این روش موثرند که از آن جمله می توان به نوع مواد

اولیه، نسبت نیترات نمک فلزی به سوخت آلی، pH محلول و دمای کلسینه کردن اشاره کرد.

فرایند سنتز احتراقی یک تکنیک مناسب برای تولید نانوذرات از یک ترکیب شیمیایی بسیار همگن با هزینه نسبتاً پایین است. همچنین خلوص محصول تولیدی با این روش زیاد است و می توان ذرات ریزی با توزیع یکنواخت تولید کرد. گاهی این روش، فرآیند خوداحتراقی نیترات-سیترات و پیرولیز سل-ژل نیز نامیده می شود [۱۴].

۴-۳-۱ روش گرمادهی با میکرو موج

امواج ریز^۱ (MW)، محدوده‌ای از امواج الکترومغناطیسی با طول موج از ۱mm تا ۱m (دارای فرکانس ۳ تا ۳۰۰GHz) است. قسمت اعظمی از این طیف در مخابرات استفاده می شود [۱۲]. امروزه از گرمای حاصل از امواج مایکروویو برای گرم کردن و طبخ غذا مورد استفاده قرار می گیرد.

چگونگی تاثیر پذیری مولکول ها از امواج ریز:

به طور کلی واکنش مواد در مواجهه با امواج ریز به سه شکل می باشد [۱۲]:

۱- امواج ریز را منعکس می کنند. به عنوان مثال فلزات و آلیاژهای (مثل آلیاژ برنج) توده ایی شکل می توانند امواج ریز را منعکس نموده و در نتیجه از این مواد به عنوان هدایت کننده های این امواج استفاده می شود.

۲- امواج ریز را از خود عبور می دهند و نسبت به این امواج شفاف اند. مثل زیرکونیم^۲ و بعضی از انواع شیشه‌ها، تفلون و از جمله این مواد می باشد. در نتیجه از این مواد به عنوان محفظه انجام فرآیند امواج میکرو استفاده می شود.

¹ Microwave

² Zirconium

۳- مواد جاذب امواج ریز: این مواد انرژی امواج ریز را جذب کرده و در نتیجه افزایش سریع دما را در پی دارند.

فرآیند گرمادهی با استفاده از میکروویو درون یک ظرف شیشه ای و به صورت تناوبی انجام می شود. شیب غظت و دما در این واکنش وجود ندارد. در این فرآیند پیش ماده می تواند با سرعت بسیار بالایی گرم شود و در نتیجه دمای مواد واکنش دهنده، از اطراف آن بسیار بالاتر است [۱۲]. سرعت واکنش بالا، ارزان بودن، گرم شدن همگن، تمیزبودن و بازده انرژی بالا از مزایای روش گرمادهی با میکروویو می باشد [۹].

۴-۱ کاربردهای نانوذرات فریتی:

از نانوذرات فریتی به طور گسترده می توان برای ساخت قطعات مورد استفاده در صنایع مختلف استفاده نمود. به عنوان نمونه از این مواد در ساخت قطعات ذخیره اطلاعات مغناطیسی با چگالی بالا، در قطعات الکترونیکی، کاتالیست ها و یخچال های مغناطیسی استفاده نمود [۱۵ و ۱۶].

در کاربردهای بیوپزشکی استفاده از ذراتی که در دمای اتاق رفتار سوپر پارامغناطیس^۱ نشان دهند ترجیح داده می شود. بعلاوه در بیولوژی، تشخیص و درمان بیماری ها به ذراتی نیاز است که در محیط آب با pH خنثی پایدار باشند. پایداری کلئیدی این شاره ها هم به ابعاد ذرات، که بایستی به قدر کافی کوچک باشند تا ته نشینی به علت نیروهای گرانشی لغو شود بستگی دارد و هم به بار الکتریکی و شیمی سطح که از نیروهای کولنی و نیز طرز قرار گیری اتم ها در فضا ناشی می شود وابسته است [۱۵ و ۱۷].

در سالهای اخیر توجه به فرایند دارورسانی هدفمند (سوار کردن داروها بر روی مواد حامل نانوذره و سپس فرستادن و رها کردن آنها به درون سلول هدف) به طور روز افزونی افزایش یافته است. این فناوری

¹ Superparamagnetism

بیشتر برای درمان سرطان‌ها مطرح می‌باشد. نانوذرات مغناطیسی در ترکیب با یک میدان مغناطیسی خارجی این امکان را فراهم می‌کنند که ذرات به نواحی هدف مورد نظر برسند و سپس در آن نواحی رها شوند و در محل عمل ثابت شده و عمل نمایند. انتقال دارو به یک محل خاص باعث کاهش عوارض جانبی می‌شود. معمولاً سطح این ذرات می‌توانند توسط پلیمرهای آلی (ارگانیکی^۱) و فلزات غیر آلی یا اکسیدها اصلاح شوند که بدین ترتیب آنها را برای کاربردهای بیشتری (از طریق الصاق به مولکول‌های زیست فعال^۲ مختلف) مناسب می‌کند [۱۸].

نانوذرات فریتی می‌توانند قدرت تفکیک رنگی را در تصویربرداری تشدید مغناطیسی^۳ (MRI) افزایش دهند و برای پزشکان اجازه رویت تومورهای سرطانی را قبل از عمل جراحی فراهم نمایند [۱۸]. در تشخیص‌های پزشکی، نانوذرات اکسید آهن سوپر پارا مغناطیسی، کاوشگرهای جدیدی برای تصویربرداری‌های مولکولی و سلولی می‌باشند. این ذرات توانایی تشخیص تفاوت میان بافت‌های نرم را افزایش می‌دهند [۱۸ و ۱۹].

استفاده از نانوذرات فریتی برای ساخت حسگرهای گازی که موضوع این پایان‌نامه می‌باشد از دیگر مواردی است که در ادامه با تفصیل بیشتری مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

¹ Organic

² Bioactive

³ Magnetic Resonance Image

فصل دوم

حسگرهای گازی و پارامترهای موثر در فرآیند حسگری

حسگرهای گازی دستگاہهایی هستند که نسبت به تغییر غلظت یک گاز مشخص حساس می- باشد [۲۰] این حسگرها به عنوان یک جزء مهم و شناخته شده در بینی های الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۱]. حسگرهای گازی به دنبال چگونگی پاسخ مواد مختلف به ترکیبی از چند گاز می- باشند.

تاریخچه حسگرهای گازی به قرن گذشته بر می‌گردد. معدن چیان اولین گروهی بودند که به اهمیت آشکارسازی گازهای خطرناک در محیط کارشان واقف شدند. در سال های اولیه، از حیوانات کوچک نظیر پرندگان به عنوان یک روش کیفی برای اندازه گیری گاز استفاده می شد. گازهای خطرناک موجود در فضاهای بسته مانند کشتی ها از دیگر مواردی بود که به پیشرفت حسگرهای گازی کمک کرد. در سال ۱۹۲۷، الیور جانسون یک حسگر گازی تجاری که برای آشکار سازی گازهای قابل انفجار استفاده می‌شد را طراحی نمود. در هشتاد سال گذشته، دانشمندان به دنبال توسعه حسگرهای گازی و قابلیت های آنها بوده اند. از جمله این حسگرها می‌توان به حسگرهای گازی الکتروشیمیایی^۱، حالت جامد^۲ و اپتیکی^۳ اشاره نمود [۱۹].

در بین انواع حسگرهای گازی، تحقیقات بیشتر بر روی حسگرهای گازی مقاومتی متمرکز شده است. نانوساختارهای تهیه شده در این پروژه نیز یکی از این نوع حسگرها می‌باشد. عملکرد این حسگرها بر اساس تغییر مقاومت الکتریکی نمونه حسگری در حضور یک گاز قابل جذب بر روی آنها بنا نهاده شده است. به طور کلی حسگرهای مقاومتی به نوع گازی که می‌خواهند آشکار کنند فوق العاده حساس هستند. چرا که برخی از گازها با آشکارسازی بر روی سطح حسگر، مقاومت نمونه را کم (گازهای کاهنده مانند:

¹ Electrochemical gas sensors

² Solid state gas sensors

³ Optical gas sensors

H₂، استون، H₂S و ... و بعضی مقاومت نمونه را افزایش (گازهای اکسنده مانند: O₂ و ...) می دهند.

مشخصات مهم حسگرهای گازی عبارتند از:

۱- حساسیت: مشخصه ای از قطعه حسگر است که در اثر تغییر در خواص فیزیکی و یا شیمیایی ماده حسگری که در معرض گاز قرار می گیرد، به وجود می آید. همچنین این واژه برای کوچکترین نمو غلظت یک گاز که می تواند در محیط حسگری آشکارسازی شود بکار می رود. پارامتر حساسیت در حسگرهای گازی مقاومتی، با رابطه زیر تعریف می شود [۲۲]:

$$\%S = \left| \frac{R_g - R_a}{R_a} \right| * 100 \quad (1-2)$$

که در این رابطه R_g مقاومت نمونه در حضور گاز مورد نظر و R_a مقاومت نمونه در حضور اتمسفر جو می-باشد.

۲- گزینندگی^۱: منظور از آن توانایی یک حسگر در آشکارسازی و پاسخ به یک گاز معین در حضور چندین گاز دیگر است. حساسیت و گزینندگی یک حسگر با کنترل دما (دمای کار حسگرها به گونه ای انتخاب می شود که حسگرها به گازهای مشخصی حساس تر باشند)، استفاده از کاتالیست ها و ناخالصی، استفاده از فیلترها، تغییر اندازه و ... بهتر می شود.

۳- دمای کار^۲: منظور از دمایی است که حسگر در آن بیشینه حساسیت را به یک گاز هدف دارد و از مشخصات مهم در تعیین حساسیت حسگرهای گازی است. پاسخ یک حسگر به حضور یک گاز (تغییر مقاومت) وابسته به فرایندهای فعال سازی یعنی سرعت واکنش شیمیایی و سرعت پخش مولکول های گاز روی سطح ماده حسگر است. در دماهای پایین، پاسخ حسگر توسط سرعت واکنش شیمیایی و در دماهای

¹ Selectivity

² Operating Temperature

بالا توسط سرعت پخش مولکول های گاز محدود می شود. در دماهای میانی سرعت هر دو فرایند برابر می شود که در آن دماها بهترین پاسخ را داریم. برای هر گازی دمای خاصی هست که در آن بیشینه ی حساسیت حسگر به دست می آید.

۴- پایداری یا تکرار پذیری^۱: این ویژگی نشان دهنده توانایی حسگر برای چندین بار استفاده و ارجاع خروجی های یکسان به ازای اعمال ورودی های یکسان می باشد. در واقع پایداری مشخصه ای است که به تکرارپذیری اندازه گیری ها پس از استفاده طولانی از قطعه بر می گردد.

۵- زمان پاسخ: به صورت کمترین زمان ممکن که طی آن بیشترین میزان حساسیت توسط حسگر می-رسیم، تعریف می شود. از لحاظ تجاری کمینه کردن این زمان نقش زیادی در بهبود کیفیت حسگر دارد.

۶- زمان بازگشت پذیری: به صورت کمترین زمان لازم پس از انجام آزمایش، برای برگشت به حالت اولیه و آماده شدن جهت آزمایش دیگر تعریف می شود.

به طور کلی یک حسگر ایده آل دارای این ویژگی ها می باشد [۲۳]:

- انتخابی باشد.
- تکرارپذیر باشد.
- سرعت پاسخ بالایی داشته باشد.
- حساسیت بالایی داشته باشد.
- عمر طولانی داشته باشد.
- بکارگیری آن آسان باشد.
- اندازه آن کوچک و قابل حمل باشد.

¹ Repeatability

- ساخت آن ساده باشد.
- نویز کمی داشته باشد.
- ارزان باشد.

۲-۲ اساس عملکرد حسگرهای فریت نیکل

اصولا آشکارسازی فریت نیکل به تعداد یون های اکسیژن جذب شده روی دانه های این ترکیب (NiFe_2O_4) مربوط می شود. بر اثر جذب اکسیژن موجود در هوا فرآیند تهی سازی از الکترون ها در سطح و مرز دانه های این ماده ایجاد شده و سرانجام به کاهش رسانایی الکتریکی قطعه منجر می شود.

بطور کلی مکانیزم حسگری سنسورهای گازی نیمرسانا بر پایه ی واکنشهای سطحی اکسید نیمرسانا می باشد. تهی جاهای اکسیژن در سطح اکسید فلز بصورت الکتریکی و شیمیایی فعال هستند. در هوا مولکولهای اکسیژن وابسته به دمای کار، به صورت O^- ، O_2^- و O^{2-} جذب سطح اکسید فلز می شوند (در دمای کار بین ۱۵۰ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس جذب O^- بیشتر است) [۲۳]. مولکولهای اکسیژن به تهی جاها در سطح اکسید- فلز مقید می شوند و الکترون ها را از سطح اکسید - فلز به دام می اندازند که این مسئله می تواند منجر به کاهش رسانندگی الکتریکی ماده شود. با قرار دادن ماده در معرض یک گاز کاهنده، واکنش اکسیژن جذب شده توسط گاز کاهنده و الکترونها، منجر به انتقال الکترون از گاز کاهنده به نوار رسانش ماده میزبان می شود. این مسئله باعث افزایش رسانندگی ماده می گردد. بطور کلی واکنش گازهای کاهنده با اکسیژن جذب شده توسط سطح سنسور می توان با رابطه زیر مشخص می شود:



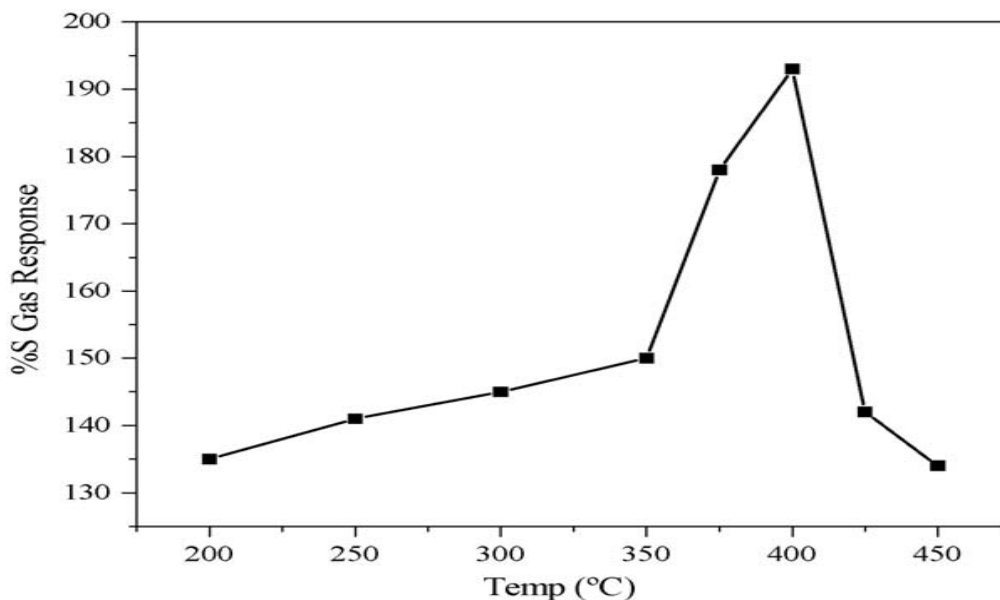
در این واکنش شیمیایی R معرف گاز کاهنده و O^- معرف یون اکسیژن جذبی و e^- معرف الکترون

آزاد می باشد [۲۳].

گازهای کاهنده مانند مونواکسیدکربن یا هیدروکربن ها به طور مستقیم با نیمرسانا برهمکنش نمی کنند، بلکه با اکسیژن جذب شده روی سطح واکنش انجام می دهند. این واکنش به گونه ای است که الکترون جذب شده توسط اکسیژن آزاد می شود و به نوار رسانش اکسید فلز می رود. در نتیجه سبب افزایش چگالی بار الکتریکی و افزایش رسانندگی الکتریکی می گردد. گازهای اکساینده، نظیر دی اکسید نیتروژن یا ازن، مانند پذیرنده عمل می کرده و الکترون ها را از ترازهای سطحی ماده میزبان به دام می اندازند. این کاهش در تراکم بار سبب کاهش رسانندگی می شود [۲۴].

۱-۲-۲ اثر دما بر حسگری نانوساختارهای $NiFe_2O_4$

دمای سطح حسگر یکی از پارامترهای مهم و تاثیر گذار بر حساسیت حسگرهای گازی مبتنی بر اکسیدهای فلزی است، زیرا فرآیندهایی همچون جذب سطحی و پس دهی سطحی به دما وابسته بوده و می توانند پوشش سطحی حسگر را توسط گونه های یونی و مولکولی کنترل نمایند. پس از انجام عمل حسگری، مولکول های گاز جذب شده می توانند (در دمای پایین) برای یک مدت طولانی روی سطح حسگر باقی مانده و یا با ماده حسگری واکنش انجام دهند. این مسئله می تواند سبب کاهش حساسیت سنجشگری حسگر شود. بنابراین پارامتر دما نقش مهمی در کارایی حسگر گازی دارد. دمای کار برای رسیدن به بالاترین حساسیت ممکن نسبت به یک گاز معین، به طور تجربی تعیین می شود. در شکل (۱-۲) نمونه ای از وابستگی دمایی حساسیت یک حسگر گازی بر پایه فریت نیکل نسبت به گاز مایع (LPG) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود حساسیت حسگر به ازای یک دما به ماکزیمم مقدار خود می رسد که به دمای بهینه کاری قطعه موسوم است.



شکل ۱-۲: وابستگی دمایی پاسخ حسگر فریت نیکل (NiFe_2O_4) نسبت به گاز LPG [۲۵].

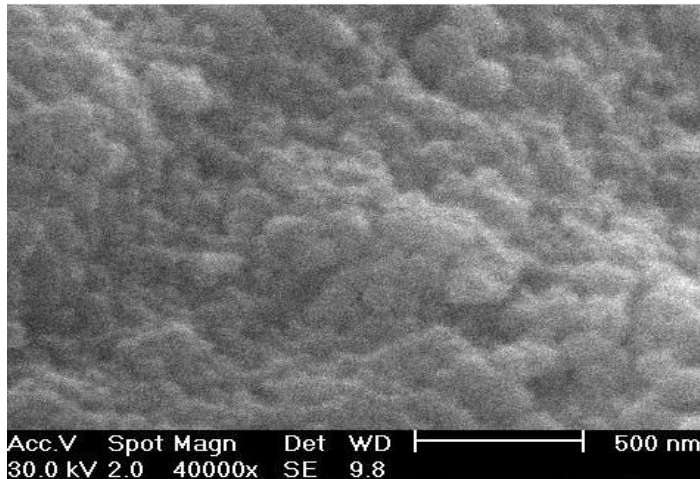
در ادامه به بررسی چند پارامتر مهم مرتبط با ساختار ماده مورد استفاده در حسگر روی خواص حسگری آن تاثیر گذارند می پردازیم.

۲-۲-۲ اثر اندازه دانه در مشخصات حسگری گاز

یکی از عوامل مهم که بر خاصیت حسگری در حسگرهای گازی نیمرسانا موثر است میکروساختار عناصر تشکیل دهنده ماده حسگری است. اندازه دانه‌ها در ابعاد نانومتری می‌تواند به طور قابل ملاحظه ای خواص جذب را تقویت نمایند. شکل و اندازه دانه‌ها اثر قابل توجهی بر فراوانی تعداد مولکول‌های گاز جذب شده روی سطح دارد [۲۶]. علاوه بر اندازه و شکل دانه‌ها، کلوخه‌ای شدن^۱ ذرات نیز می‌تواند روی پاسخ حسگر موثر باشد. در شکل (۲-۲) نمونه‌ای از تصویر ثبت شده توسط یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ از نانوذرات فریت نیکل-مس که به صورت کلوخه‌ای رشد کرده‌اند نشان داده شده است [۲۷].

¹ Agglomeration

² Scanning Electron Microscopy



شکل ۲-۲: تصویر SEM نانوذرات فریت نیکل آلیبده با مس که به صورت کلوخه ای رشد کرده اند [۲۷].

همانطور که اشاره شد کاهش در اندازه دانه نقش دانه ها را در اثرات حسگری گاز افزایش می دهد. نتایج این بررسی ها نشان می دهند که کاهش ابعاد دانه ها برای بهبود حساسیت حسگری ضروری است. برای نانوذراتی که بصورت کلوخه ای رشد کرده اند و متشکل از دانه های ریزتری می باشند قابلیت نفوذ کمتری برای گاز ایجاد می شود، لذا چنین ساختارهایی مشخصات حسگری ضعیف تری از خود نشان می دهند.

۳-۲-۲ بررسی اثر ناخالصی روی خواص ساختاری و حسگری حسگرهای بر پای اکسید فلزی

(فریت نیکل NiFe_2O_4)

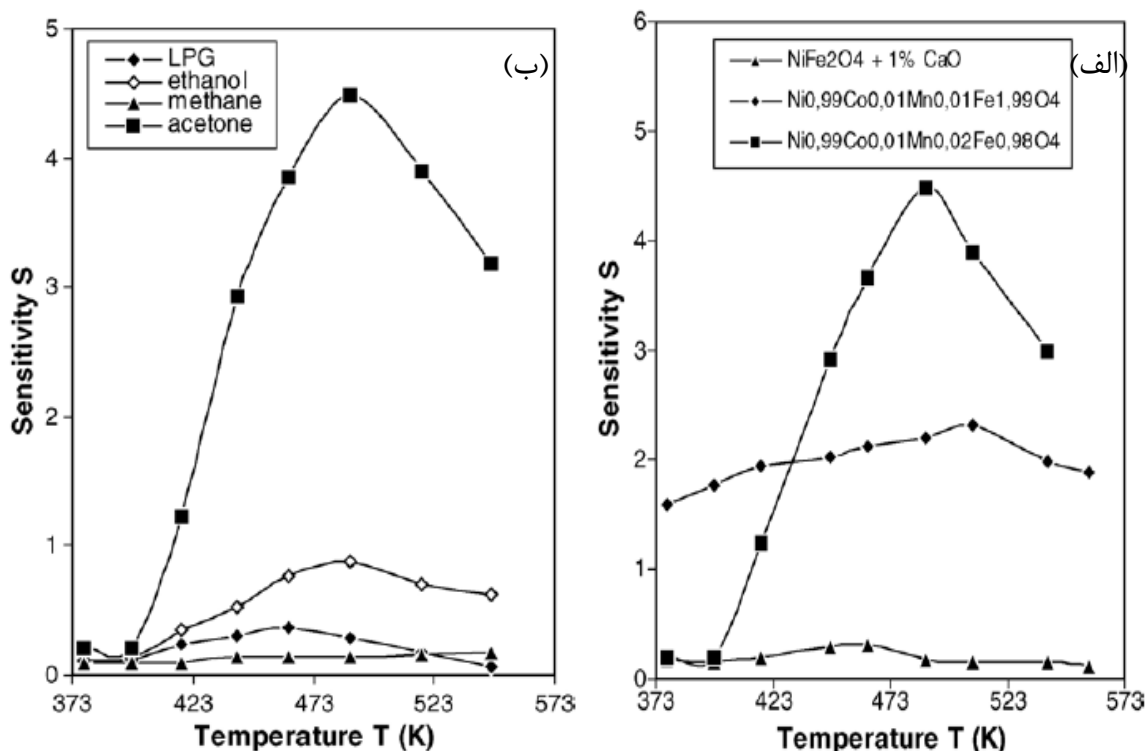
تحقیقات اخیر نشان داده است که افزودن برخی ناخالصی ها به اکسیدهای فلزی می تواند باعث افزایش حساسیت حسگرهای بر پایه این مواد گردد. برای این منظور معمولاً از افزودنی های کاتالیزگر فعال مانند فلزات نجیب و اکسیدهای فلزات واسطه^۱ و ناخالصی های خنثی استفاده می شود. افزودن این

^۱ Transition metals

ناخالصی ها به اکسیدهای فلزی می تواند خواص شیمیایی- فیزیکی شبکه اکسید فلزی و اندازه بلورک ها را تغییر دهند.

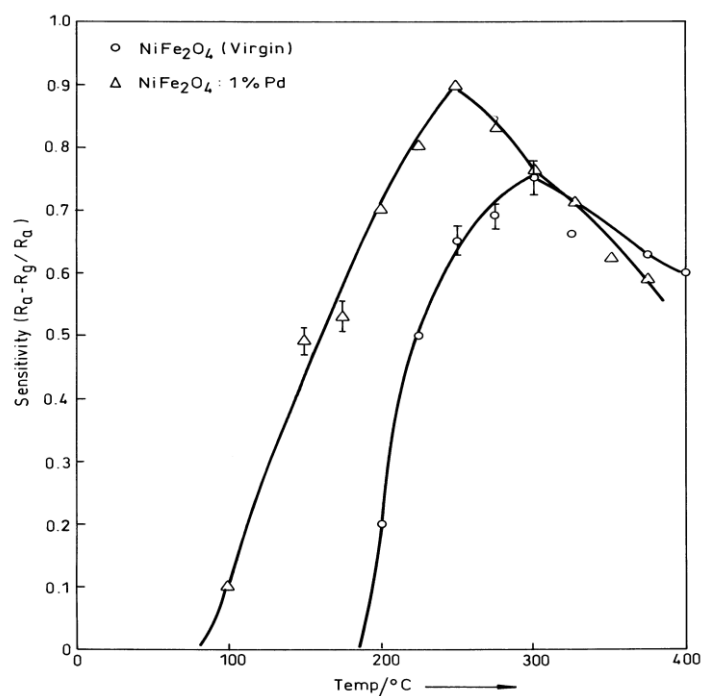
برای مثال مشاهده شده است که آلیش فریت نیکل با ناخالصی آلومینیوم (Al) با درصدهای وزنی متفاوت در محدوده ۱/۵-۰، اندازه بلورکها را در محدوده ۳۰-۶۰ نانومتر تغییر می دهد [۲۸]. همچنین طبق نتایج بدست آمده، آلیش ساختارهای فریت نیکل با مقادیر متفاوتی از Zn و Cu, Mn, CO, Pd منجر به تغییر خواص حسگری نمونه ها می گردد [۲۹].

در شکل های (۳-۲) و (۴-۲) نتایج مربوط به اثر ناخالصی های فلزی روی حساسیت حسگر بر پایه نانوذرات فریت نیکل نشان داده شده است.



شکل ۳-۲: (الف) نمودار حساسیت-دما برای حسگر بر پایه نانوذرات فریت نیکل که با ناخالصی های فلزی کبالت و منگنز آلییده شده است. گاز آشکار سازی شده استون می باشد. (ب) پاسخ حسگر Ni_{0.99}Co_{0.01}Mn_{0.02}Fe_{1.98}O₄ به گازهای استون، LPG، اتانول و متانول [۳۰].

همانطور که در شکل (۲-۳) به وضوح دیده می شود آرایش نانوذرات فریت نیکل با ناخالصی های فلزی، به میزان قابل توجهی منجر به افزایش حساسیت این حسگر شده است. اثر افزودن ناخالصی در خواص الکترونی و فیزیکی-شیمیایی سطح را می توان در رفتار حسگری نانوساختارهای فریت نیکل آرایش شده با پالادیم در شکل (۲-۴) نیز ملاحظه نمود [۳۱].



شکل ۲-۴: نمودار حساسیت-دما برای حسگرهای گازی بر پایه نانوساختارهای فریت نیکل و آلیبده با پالادیم برای آشکارسازی گاز کلرین^۱ [۳۱].

دلیل افزایش حساسیت در این حسگر عمدتاً بخاطر آن است که اتم های پالادیم به عنوان ناخالصی دهنده عمل می کند و باعث تغییر ترازهای انرژی ماده آلیبده می گردد. این پدیده آهنگ کننده شدن مولکولهای گاز کاهنده را سرعت بخشیده و سبب افزایش حساسیت حسگر می شود [۳۱ و ۲۲].

¹ Chlorine

فصل سوم

معرفی و نحوه کار سیستم های آزمایشگاهی به کار گرفته شده

در این فصل به معرفی سیستم های آزمایشگاهی مورد استفاده می پردازیم.

۱-۳ دستگاه مایکروویو

برای تهیه پودرها از یک دستگاه مایکروویو موجود در آزمایشگاه رشد بلور دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. این دستگاه شامل قسمت های زیر می باشد:

۱- محفظه: به بخشی از دستگاه مایکروویو اطلاق می شود که شامل یک صفحه ی شیشه ای دوار برای نگه داری ظرف حاوی محلول می باشد.

۲- لامپ هایی که امواج ریز را ساطع می کنند و در قسمت بالایی درون محفظه قرار دارند.

۳- هوا کش یا سیستم تهویه که در دیواره های کناری دستگاه به منظور خروج گازهای سمی و همچنین خنک نگه داشتن دستگاه ایجاد شده است.

۴- قسمت های کنترلی دستگاه شامل کنترل دما، توان، زمان.

۵- قسمت کنترل الکتریکی و اجرای فرمان ها که شامل دکمه های شروع، توقف و حذف دستوری می باشد.

در شروع نخست باید صفحه شیشه ای دستگاه مایکروویو را با استون یا الکل کاملاً تمیز نموده تا آلودگی های روی صفحه کاملاً پاک شود. سپس ظرف حاوی محلول را در مرکز صفحه شیشه ای و محفظه داخلی قرار می دهیم. سرعت چرخش صفحه ثابت است و نیاز به تنظیم ندارد. پارامترهای مهم و اثر گذار در سنتز پودرها غلظت و حجم محلول، توان، زمان و دمای مایکروویو می باشد. دما و توان مایکروویو بطور مجزا قابل تنظیم نیستند. در این پروژه دستگاه بر اساس توان و زمان مورد نظر تنظیم شده است. پس از قرار دادن محلول درون دستگاه درب محفظه را بسته و سپس توان و زمان مورد نظر را تنظیم

نموده و با زدن دکمه شروع، دستگاه شروع به کار می کند. بعد از اتمام آزمایش دستگاه را خاموش نموده تا دمای داخل محفظه پایین بیاید. پس از سرد شدن دستگاه ظرف حاوی پودر مورد نیاز از درون دستگاه خارج می شود. شکل (۱-۳) تصویری از دستگاه میکروویو استفاده شده در این پروژه را نشان می دهد.



شکل ۱-۳: تصویری از دستگاه میکروویو موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۳ کوره الکتریکی لوله ای

به منظور عملیات حرارتی و کلسینه کردن پودرهای تهیه شده از کوره الکتریکی ۱۸۰۰ درجه سلسیوسی قابل برنامه ریزی سه منطقه ای استفاده شد. لوله ی کوره از جنس آلومینا با قطر داخلی ۷/۵ و قطر خارجی ۸/۵ سانتیمتر می باشد. شکل (۲-۳) نمایی از این کوره نشان داده شده است. آهنگ گرم و سرد شدن با دقت ۴ درجه بر دقیقه قابل تنظیم می باشد.



شکل ۲-۳: تصویری از کوره الکتریکی مورد استفاده در این پایان نامه مستقر در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۳ دستگاه پرس

به منظور فشرده سازی نمونه ها و تهیه قرص جهت انجام آزمایش های حسگری از دستگاه پرس دستی ۴۰ تنی استفاده گردید. نمایی از این دستگاه در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. جهت انجام پرس از یک قالب استوانه ای از جنس فولاد ضد زنگ که سخت کاری شده بود، استفاده گردید. قطر داخلی محفظه استوانه ای این دستگاه ۲۵ میلی متر است. قرص هایی با قطر ۲۵mm تحت اعمال نیروی ۱۵ تنی آماده شدند.



شکل ۳-۳: تصویری از دستگاه پرس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۴-۳ عنصر حسگر

قرص های ساخته شده از فریت نیکل-روی المان حسگر گازی مورد استفاده در این پروژه هستند. برای انجام عملیات حسگری به اندازه گیری تغییرات مقاومت الکتریکی قرص ها نیاز داریم. در شکل (۳-۴) یک نمونه آزمایشگاهی الکتروود گذاری شده با نقره نشان داده شده است.



شکل ۳-۴: تصویری از قرص آماده شده جهت حسگر گازی.

۵-۳ سامانه حسگری ساخته شده برای اندازه گیری حساسیت عنصر حسگری

نمایی از سیستم اندازه گیری حسگری که در این پروژه مورد استفاده قرار گرفته است در شکل (۳-۵) نشان داده شده است. این سیستم شامل قسمت های اصلی زیر است:

- ۱- گرم کننده الکتریکی: از این وسیله برای رساندن حسگر گازی به دمای کار مناسب استفاده می شود. این هیتر به شکل دایره ای به قطر ۶ cm با توان ۱۵۰W طراحی شده است که توانایی گرم کردن نمونه ها را تا دمای بالای ۴۰۰ درجه سلسیوس را دارد.
- ۲- روزنه ورود و خروج گاز هدف: این روزنه ابعاد بسیار کوچکی دارد و فقط در هنگام وارد کردن گاز هدف باز می شود.



شکل ۳-۵: راکتور حسگر گازی موجود در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳- محفظه اصلی: یک محفظه تفلونی با قطر دهانه ۱۰cm و ارتفاع ۱۵cm که از ویژگی هایی همچون جادار بودن، نشت ناپذیری و مقاوم بودن در برابر گرما برخوردار است.

۴- اهم متر: یک مولتی متر دیجیتال مدل PSIP-86D با دقت زیاد که قابلیت ثبت داده ها توسط کامپیوتر را داراست.

۵- ترمومتر: یک ترمومتر دیجیتال دمای بالا جهت اندازه گیری دما که امکان خواندن دمای لحظه ای عنصر حسگر را فراهم می کند.

۶- کپسول گاز مایع: یک کپسول یک لیتری گاز مایع برای تامین گاز مایع مورد نظر.

۷- کپسول گاز نیتروژن: از گاز نیتروژن شرکت Air Product با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ جهت ایجاد تهویه در سیستم و آماده نمودن آن برای اندازه گیری مجدد استفاده گردید. گاز نیتروژن علاوه بر از بین بردن اثرات رطوبت بر روی حسگر به منظور بدست آوردن خط پایه ی حسگر به کار برده شده است.

۳-۶ معرفی سیستم های مشخصه یابی ساختاری نمونه ها

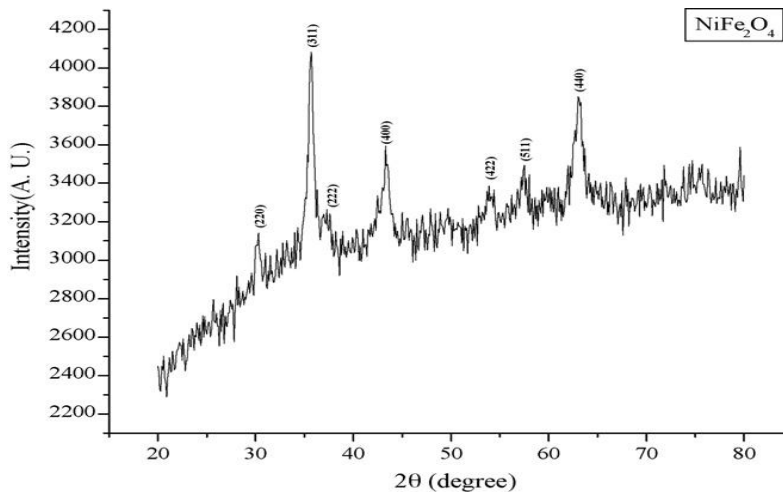
۱-۶-۳ دستگاه پراش اشعه ایکس^۱ (XRD)

پراش پرتو ایکس (XRD) روش تجربی غیر مخرب و رایج برای مشخص کردن پارامترهای مرتبط با ساختار بلوری جامدات نظیر نوع ساختار و تشخیص فازهای بلوری، ثابت شبکه، جهت گیری صفحات بلوری، ابعاد بلورک ها (در نمونه های بس بلوری)، نقایص، تنش بکار گفته شود.

طول موج پرتوهای مورد استفاده در محدوده طول موجی ۰/۵-۲/۵ آنگستروم می باشد که در برهمکنش با اتم های ماده ا صفحات بلوری ماده بر اساس قانون براگ^۲ (رابطه ۱-۳) پراکنده می شوند.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1 - 3)$$

در این رابطه d فاصله بین صفحات، λ طول موج پرتو ایکس و n مرتبه پراش است. در شکل (۳-۶) نمونه ای از طیف XRD مربوط به نانوذرات فریت نیکل که به روش همرسوبی شیمیایی تهیه شده است نشان داده شده است.



شکل ۳-۶: طیف پراش پرتو اشعه ایکس نانوذرات فریت نیکل تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت [۳۲].

¹ X-Ray Diffraction

² Bragg's law

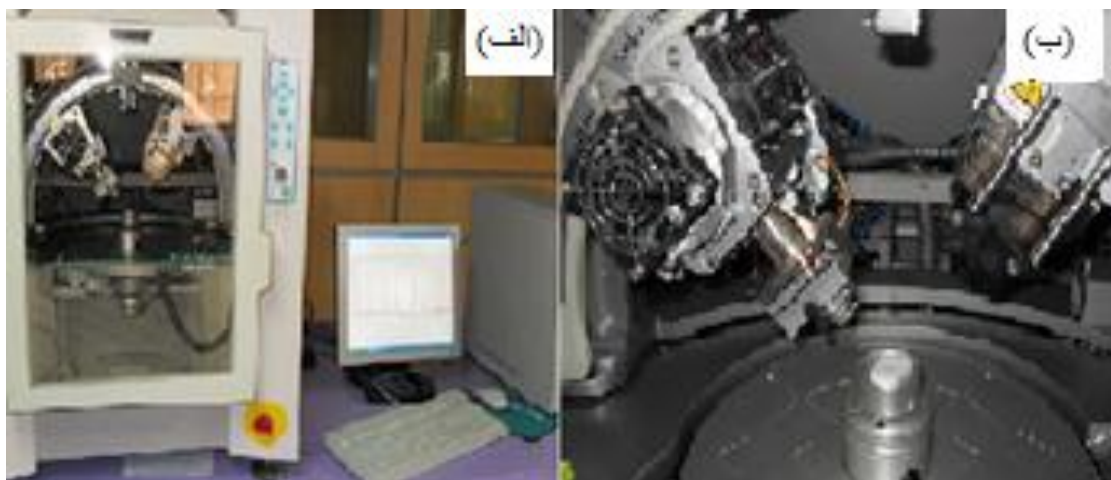
بدیهی است در صورت معلوم بودن زاویه پراش وابسته به هر مجموعه از صفحات بلوری می توان فاصله بین صفحات را بدست آورد.

علاوه بر این، در نمونه های بس بلوری می توان با استفاده از رابطه شرر(۳-۲) اندازه بلورک های وابسته به هر قله پراش را تعیین نمود[۲۵]:

$$D = \frac{0.9}{\lambda} \frac{1}{B \cos(\theta)} \quad (2-3)$$

. در این رابطه D اندازه بلورک، λ طول موج پرتو ایکس، B پهنای قله در نصف بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویه براگ است.

مشخصه یابی ساختاری نمونه های پودری توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Advance Bruker D8، با تابش پرتو ایکس $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.15405\text{nm}$) انجام شد. در شکل(۳-۷)، نمایی از دستگاه XRD مورد استفاده در این مطالعه نشان داده شده است.



شکل ۳-۷- (الف) نمایی از دستگاه پراش پرتو x مدل XMD-300 در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرار گرفتن نمونه.

۷-۳ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصویربرداری با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی روشی است که برای آنالیز ساختاری نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. مورفولوژی نمونه‌ها، شامل اندازه دانه‌ها، حضور فاز و شکل‌گیری بافت سطحی از جمله اطلاعاتی هستند که می‌توان به کمک تصویربرداری SEM بدست آورد [۳۳].

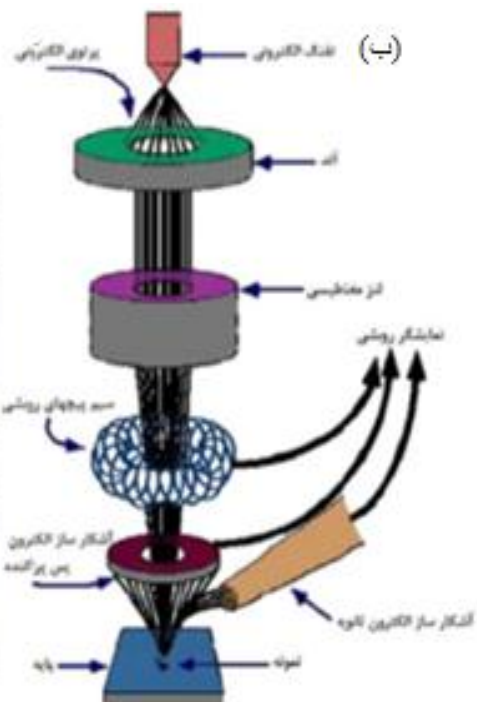
در این روش الکترون‌هایی که به صورت ترمیونیکی^۱ (الکترون‌های گسیل شده از یک جسم داغ) از رشته کاتدی یعنی تنگستن گسیل می‌شوند به سمت آند کشیده می‌شوند و توسط عدسی‌های چگالنده به صورت باریکه کوچک (به اندازه حدود ۵۰ آنگستروم) بر سطح نمونه فرود می‌آیند. انرژی پرتو الکترونی می‌تواند از چند هزار تا ۷۰ هزار الکترون ولت تغییر کند. به محض برخورد پرتو الکترونی به نمونه، از سرعت الکترون‌های اولیه کاسته می‌شود و اتلاف انرژی آن به طور غیرکشسان به دیگر الکترون‌های اتمی و شبکه انتقال می‌یابد. به دلیل پراکندگی کتره‌ای، پرتو اولیه در بازگشت به طور موثری گسترده می‌شود و توزیعی از الکترون‌ها با دامنه وسیعی از طیف انرژی حاصل می‌شود [۳۴]. در شکل (۳-۸) نمایی از یک دستگاه میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی و همچنین اجزاء اصلی آن نشان داده شده است.

در شکل ۳-۹ تصویر SEM ثبت شده از نانوساختارهای فریت نیکل تهیه شده با روش خوداحتراقی نشان داده شده است [۳۵].

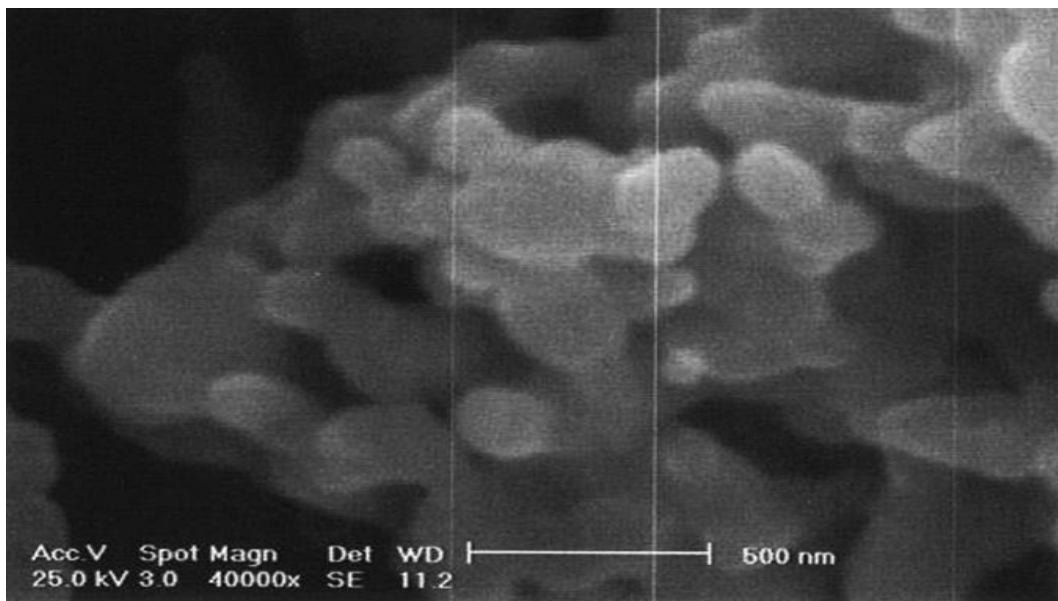
¹Thermioionically



(الف)



شکل ۳-۸- (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM Hitachi S,4160) مورد استفاده در این مطالعه مستقر در دانشگاه تهران (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه در سیستم SEM [۳۶].



شکل ۳-۹: تصویر SEM نانو ساختار فریت نیکل تهیه شده به روش خوداحتراقی [۳۵].

فصل چهارم

ساخت مسکرم بر پایه نانو ساختارهای فریت میکل و تحلیل نتایج

۱-۴ مقدمه

در این پروژه برای تهیه ی نانوساختارهای فریت نیکل آلیبده با روی از دو روش سل ژل و فرآیند میکروویو استفاده شد. پس از بررسی جزئیات ساخت و اندازه گیری نمونه ها، نتایج بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت. در بخش اول کار نمونه های فریت نیکل با دو روش میکروویو و سل-ژل تهیه و اثر روش رشد بر روی خواص فیزیکی نانوذرات بررسی شد. در بخش دوم کار خواص حسگری نمونه ها را بررسی می کنیم.

۲-۴ تهیه نانو ذرات فریت نیکل-روی به دو روش میکروویو و سل-ژل

۱-۲-۴ مواد اولیه

در این پروژه برای ساخت نانوساختارهای فریت نیکل-روی در هر دو روش از نیتراتهای فلزی از قبیل نیترات آهن ۹ آبه، نیترات نیکل ۶ آبه و نیترات روی ۶ آبه و اسید اوره استفاده شد. تمامی این مواد دارای درجه خلوص ۹۹٪ و محصول شرکت مرک آلمان بودند. همچنین در هر دو روش از آب دوبار یونیزه به عنوان حلال استفاده شد. مواد اولیه مورد استفاده در جدول ۱-۴ آورده شده است.

جدول ۱-۴: مواد اولیه بکار برده شده در ساخت نانوذرات.

نام ماده	فرمول شیمیایی	جرم مولی (gr/mol)
نیترات نیکل	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۲۹۰/۸۱
نیترات آهن	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	۴۰۴/۰۰
نیترات روی	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۲۹۷/۴۷
اسید اوره	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	۶۰/۰۶

مراحل مختلف ساخت نمونه ها به شرح زیر هستند:

۲-۲-۴ تهیه به روش مایکروویو

ابتدا نیتراتهای فلزی مورد نیاز با استیوکیومتری مناسب برای ساخت محلول نهایی با دقتی برابر یک ده هزارم (۰/۰۰۰۱) گرم توزین شدند. همچنین با در نظر گرفتن نسبت مولی مناسب نیتراتها به اسید اوره در محلول نهایی، مقدار اسید اوره مورد نیاز را نیز توزین می کنیم. مواد توزین شده را با آب دو بار یونیزه با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس حل می کنیم که نتیجه آن یک مایع شفاف به رنگ قهوه ای روشن است (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱: محلول نهایی بدست آمده.

ظرف حاوی محلول را در داخل مایکروویو آون قرار دادیم و سنتز را با توان و زمان های مختلف جهت دست یابی به توان و زمان بهینه انجام دادیم در این مرحله آب محلول و گازهای سمی همچون NO و NO₃ از ماده خارج می شوند. ماده بدست آمده که به رنگ تیره روشن می باشد را در هاون چینی به منظور یکنواخت کردن دانه ها می سابیم تا به صورت پودر درآید. شکل ۴-۲ تصویر یک نمونه از ماده بدست آمده را نشان می دهد.



شکل ۴-۲: پودرهای تهیه شده به روش میکروویو.

۳-۲-۴ تهیه به روش سل-ژل خود احتراقی (S-G)

در این روش نیز ابتدا نیتراتهای فلزی مورد نیاز و اوره را با استیوکیومتری مناسب برای ساخت محلول توزین شدند. مواد توزین شده را با آب دو بار یونیزه با استفاده از همزن مغناطیسی حل می‌کنیم. محلول بدست آمده را به مدت ۱۸ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس همزده شد تا یک ژل به رنگ قهوه‌ای تیره حاصل شد. روی این ژل لکه‌هایی به رنگ سفید دیده می‌شود که ناشی از خوداحتراقی می‌باشد. شکل ۴-۳ تصویر ژل بدست آمده را نشان می‌دهد.



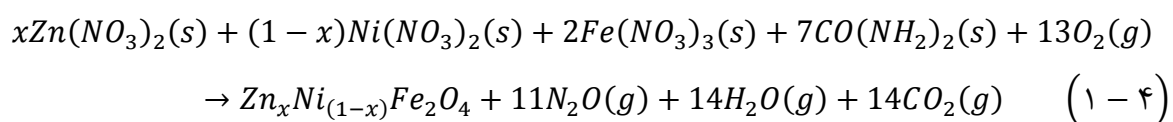
شکل ۴-۳: ژل تهیه شده به روش سل-ژل.

نهایتاً ژل بدست آمده را در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس حرارت دادیم تا ژل کاملاً خشک شده و پودری به رنگ قهوه‌ای حاصل شد. شکل ۴-۴ پودر حاصل را نشان می‌دهد.



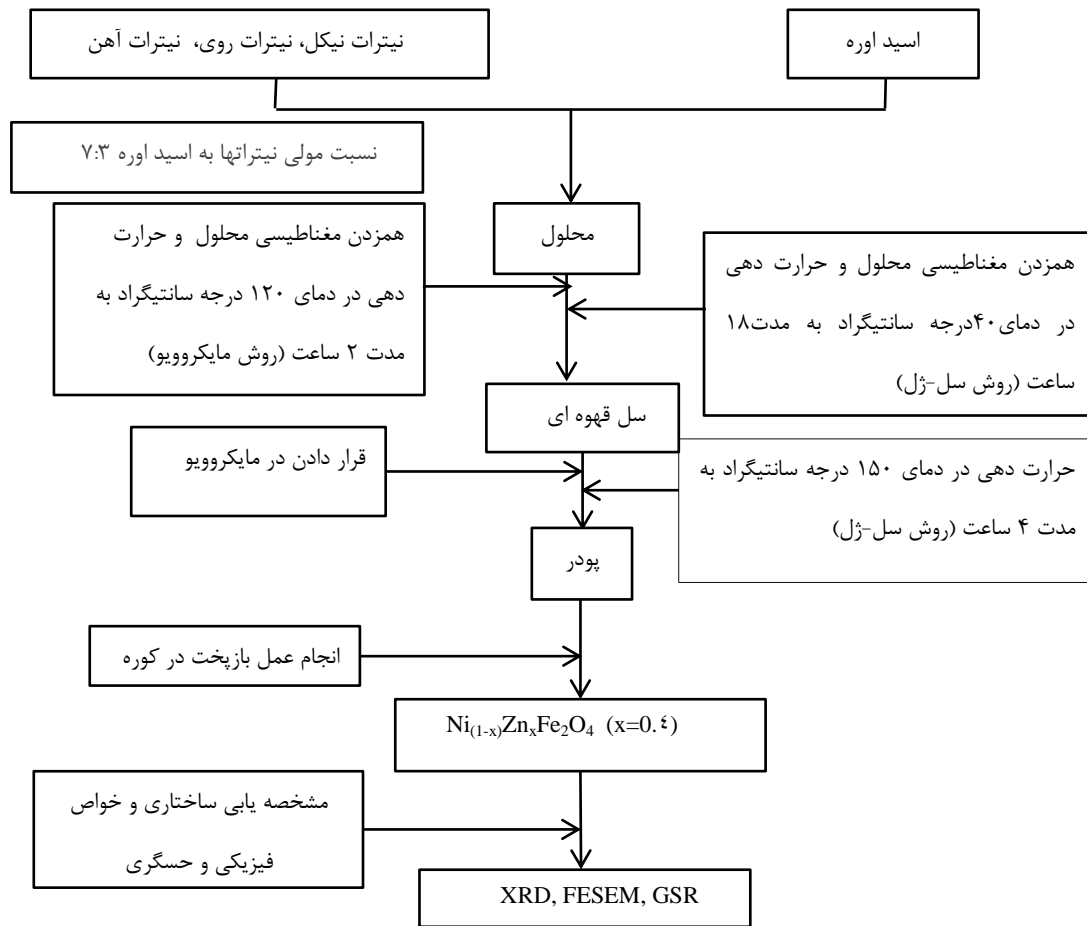
شکل ۴-۴: پودرهای تهیه شده به روش خود احتراقی.

به طور کلی واکنش مواد اولیه برای تهیه فریت نیکل-روی می تواند به صورت زیر انجام شود [۹]:



۴-۲-۴ مرحله بازپخت

پس از تهیه نمونه ها با هر یک از روش های اشاره شده، برای خارج کردن مواد آلی و بعضی ناخالصی ها از ماده و شکل گیری فاز بلوری مورد نظر، پودرها را درون بوتله ریخته و داخل کوره قرار دادیم. نمونه های سنتز شده در دماهای مختلف با سرعت حرارت دهی ۴ درجه سلسیوس در دقیقه حرارت دهی شدند. طرح وار مراحل مختلف ساخت نمونه به هر دو روش را در شکل (۴-۵) مشاهده می کنید:



شکل ۴-۵: نمودار مراحل مختلف ساخت نانوذرات به دو روش مایکروویو و سل-ژل و همچنین مشخصه یابی آنها.

۳-۴ تاثیر روش سنتز و دما بر خواص ساختاری نانوذرات فریت نیکل-روی



۱-۳-۴ آنالیز طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه ها

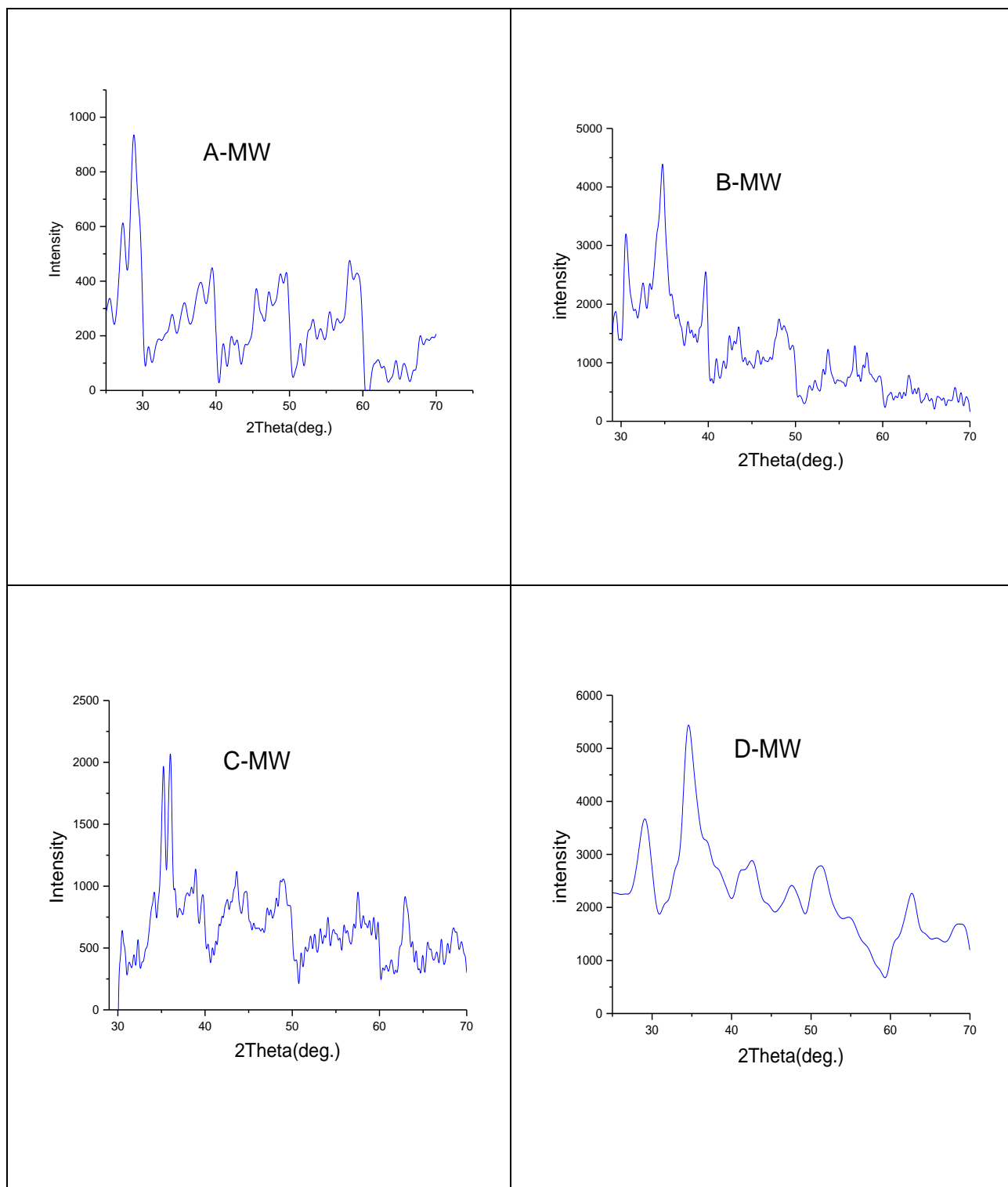
همانطور که در بخش ۴-۲-۲ اشاره شد، نمونه های مختلفی را با تغییر توان و زمان تابش مایکروویو تهیه کردیم. در ابتدای کار تعدادی نمونه فریت نیکل (NiFe_2O_4) بدون آرایش Zn را با روش مایکروویو و تحت شرایط توان و زمان مایکروویو یکسان و $\text{PH}=7/5$ تهیه کردیم. سپس نمونه ها را در دماهای متفاوت به مدت زمان ۸ ساعت بازپخت کردیم. برای سهولت آرایه نتایج نمونه ها را بصورت

A-MW، B-MW، C-MW و D-MW نامگذاری می‌کنیم که MW مربوط به روش میکروویو می‌باشد. به منظور شناسایی فاز، الگوی پراش اشعه X نمونه‌ها ثبت شد که در طیف‌های گرفته شده قله‌های ساختاری مورد نظر مشاهده نشدند. شرایط تهیه نمونه‌ها در جدول ۲-۴ و همچنین طیف پراش اشعه-X نمونه‌ها در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. همانطور که طیف‌های اشعه X نشان می‌دهند قله‌هایی به طور پراکنده حضور دارند ولی این قله‌ها منطبق بر طیف‌های گزارش شده نمی‌باشد و ممکن است ناشی از فازهای ناخالصی دیگر باشند.

جدول ۲-۴: شرایط تهیه نمونه‌های A-MW تا D-MW با زمان بازپخت ۸ ساعت.

نمونه	توان (W)	زمان (S)	دمای بازپخت (°C)
A-MW	۹۰۰	۳۰۰	-
B-MW	۹۰۰	۳۰۰	۴۰۰
C-MW	۹۰۰	۳۰۰	۵۰۰
D-MW	۹۰۰	۳۰۰	۶۰۰

سپس تعدادی نمونه تحت شرایط توان، زمان میکروویو یکسان و $PH=7/5$ تهیه شد و نمونه‌ها در دماهای متفاوت به مدت زمان ۶ ساعت بازپخت شد. نمونه‌ها بصورت E-MW، F-MW، G-MW و H-MW نامگذاری گردید. شرایط تهیه نمونه‌ها در جدول ۳-۴ آورده شده است و طیف پراش اشعه-X نمونه‌های ثبت شد که در شکل ۴-۷ نشان داده شده است.

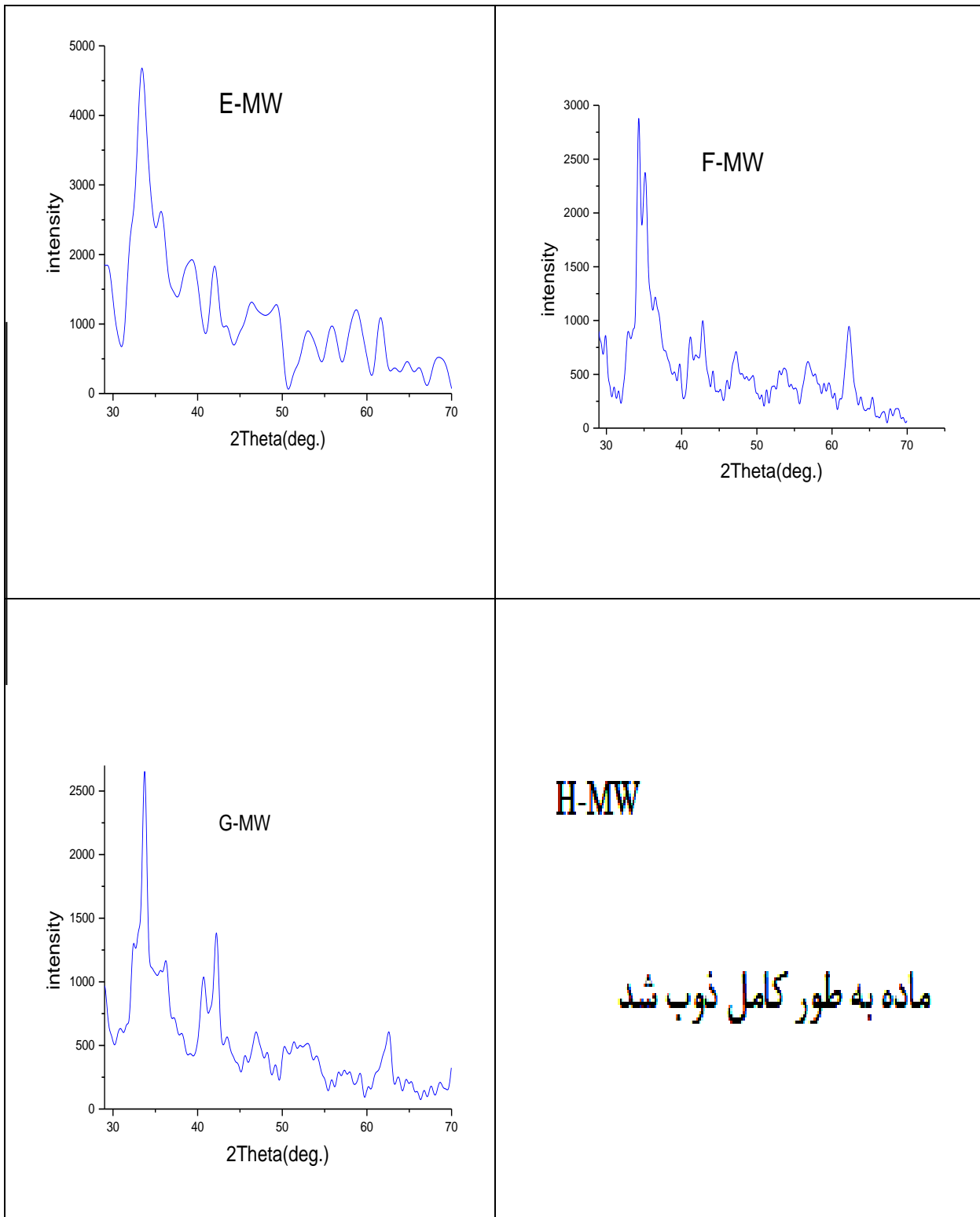


شکل ۴-۶: طیف‌های پراش اشعه ایکس برای نمونه های A-MW تا D-MW.

نمونه بازپخت شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد ذوب گردید. همانطور که طیف های شکل ۷-۴ نشان می دهند فاز ساختاری به طور کامل تشکیل نشده است هر چند که در بعضی از راستاها، خصوصاً در نمونه G-MW که در دمای ۷۰۰ درجه بازپخت شده، قله هایی مشاهده می گردد.

جدول ۳-۴: شرایط تهیه نمونه های E-MW تا H-MW با زمان بازپخت ۶ ساعت.

نمونه	توان (W)	زمان (S)	دمای بازپخت (°C)
E-MW	۹۰۰	۳۰۰	۶۰۰
F-MW	۹۰۰	۳۰۰	۶۵۰
G-MW	۹۰۰	۳۰۰	۷۰۰
H-MW	۹۰۰	۳۰۰	۱۰۰۰



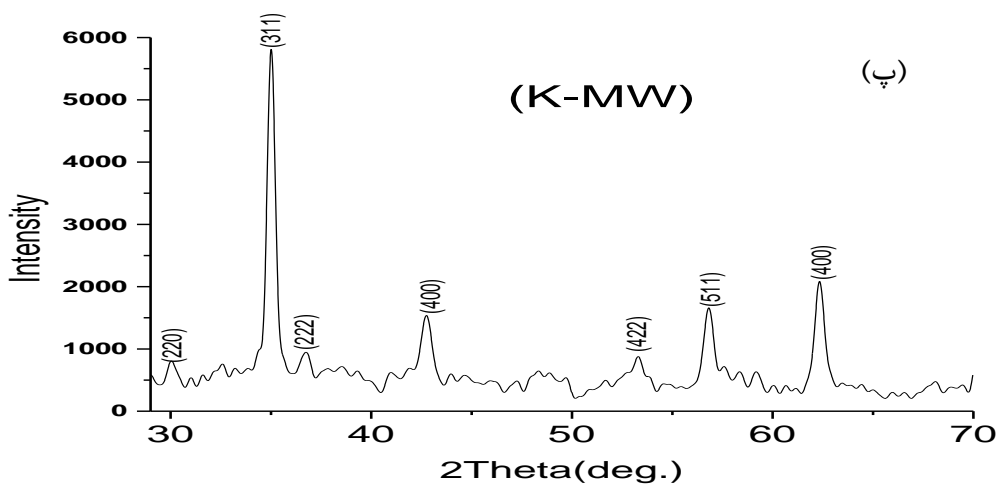
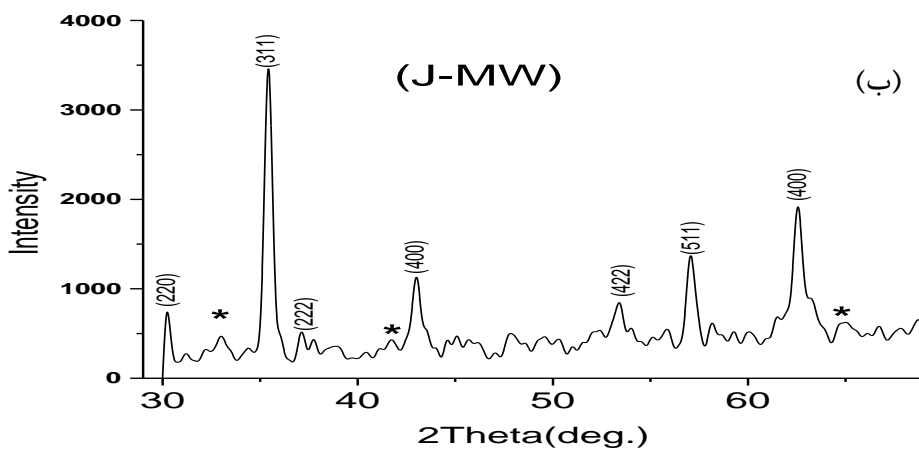
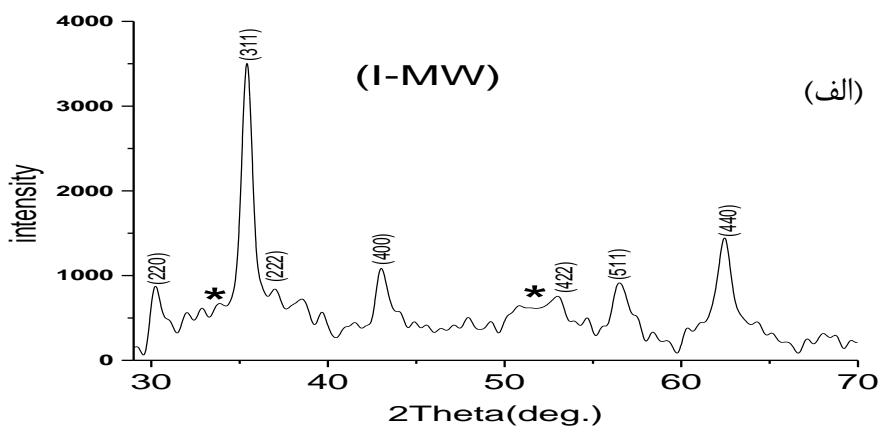
شکل ۴-۷: طیف های پراش اشعه ایکس برای نمونه های E-MW تا H-MW.

در این مرحله از کار تعدادی نمونه فریت نیکل آلائیده با عنصر روی (Zn) به میزان ۰.۲ و ۰.۴ تحت شرایط توان، زمان میکروویو یکسان در محیط اسیدی (PH=۲) تهیه کردیم و سپس نمونه ها را در دماهای متفاوت به مدت زمان ۴ ساعت بازپخت کردیم. نمونه ها را بصورت I-MW، J-MW و K-MW نامگذاری کردیم. شرایط تهیه نمونه ها در جدول ۴-۴ آورده شده است و همچنین طیف های پراش اشعه-X نمونه های تهیه شده در شکل ۴-۸ نشان داده شده است.

جدول ۴-۴: شرایط تهیه نمونه های I-MW تا K-MW با زمان بازپخت ۴ ساعت.

نمونه	توان (W)	زمان (S)	دمای بازپخت (°C)	میزان X در ترکیب (Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄)
I-MW	۷۲۰	۳۳۰	۶۵۰	۰.۲
J-MW	۷۲۰	۳۳۰	۶۵۰	۰.۴
K-MW	۷۲۰	۳۳۰	۷۰۰	۰.۴

همانطور که مشاهده می شود الگوهای پراش نمونه های I-MW، J-MW و K-MW فاز فریت اسپینل مکعبی را نشان می دهند، البته فاز مورد نظر در نمونه های I-MW و J-MW بطور کامل تشکیل نشده است اما قله های اصلی مربوط به این ساختار در آن مشاهده می شوند. قله هایی که با علامت * در تصویر دیده می شود مربوط به فاز Fe₂O₃ هستند که با افزایش دمای کلوخه سازی، این ناخالصی به طور کامل حذف شده است.

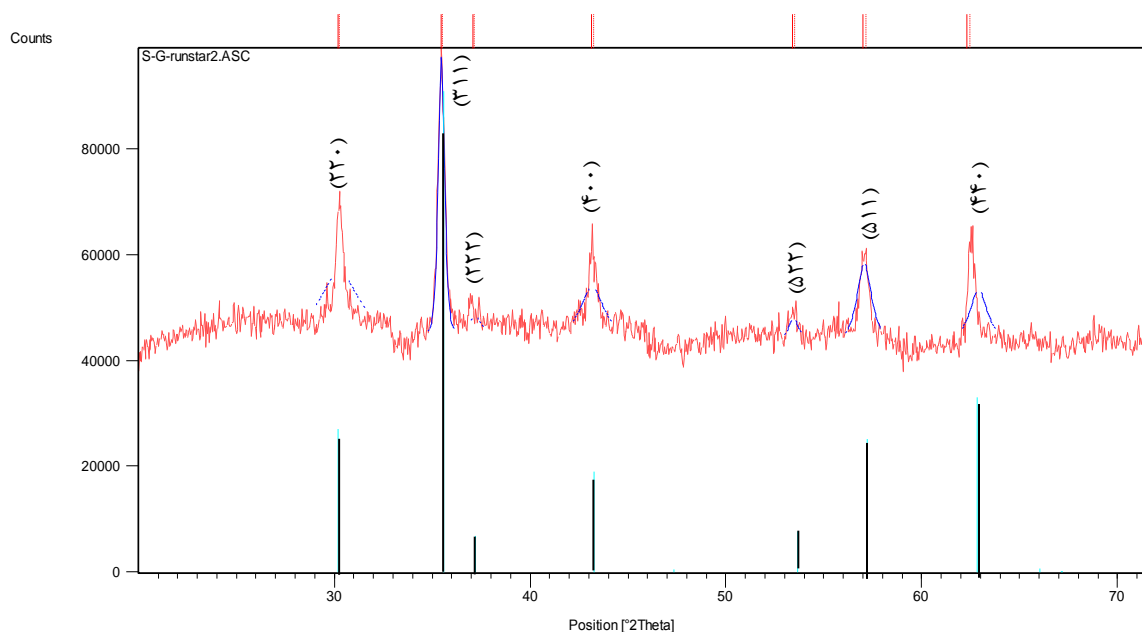


شکل ۴-۸: طیف های پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه های (الف) I-MW (ب) J-MW (ت) K-MW.

به منظور تغییر روش ساخت و مقایسه آن با روش مایکروویو، یک نمونه فریت نیکل آلاینده با عنصر روی (Zn) به میزان ۰.۴ / (Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄) تحت شرایطی که در بخش ۴-۲-۳ توضیح داده شد در محیط اسیدی (PH=۲) به روش سل-ژل خوداحتراقی تهیه کردیم. سپس نمونه را در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت زمان ۴ ساعت بازپخت گردید. نمونه را بصورت S-G نامگذاری کردیم. شرایط تهیه نمونه S-G در جدول ۴-۵ آورده شده است و طیف پراش اشعه-x آن نیز در شکل ۴-۹ نشان داده شده است.

جدول ۴-۵: شرایط تهیه نمونه S-G.

نمونه	دمای خشک-سازی (°C)	دمای بازپخت (°C)	زمان بازپخت (h)	میزان x در ترکیب (Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄)
S-G	۱۵۰	۷۰۰	۴	۰.۴



شکل ۴-۹: طیف XRD نمونه S-G و انطباق آن با نمونه موجود در نرم افزار آنالیز x-pert highscore. Ref. (Code=01-087-2338).

در نمونه S-G فاز ناخالصی مشاهده نمی‌شود و ساختار اسپینل مکعبی تشکیل شده است.

با توجه به طیف های پراش اشعه-X، از بین نمونه های تهیه شده سه نمونه J-MW، K-MW و S-G را که فاز خالص اسپینلی مکعبی در آنها مشاهده شد را مورد بررسی قرار دادیم. به منظور بررسی خواص ساختاری سه نمونه مذکور پارامترهایی از قبیل اندازه بلورک ها، ثابت شبکه، چگالی تجربی، چگالی تئوری و تخلخل را محاسبه کردیم.

میانگین اندازه ی بلورک ها با استفاده از رابطه ی شرر (رابطه ۳-۲) و با کمک پهنای قله های شاخص (۳۱۱)، (۵۱۱)، (۴۰۰) محاسبه شد.

با توجه به اینکه ساختار این نمونه ها فریت اسپینل مکعبی است، می‌توان پارامتر شبکه را با استفاده از فرمول زیر و توسط قله پراش صفحه (۳۱۱) بدست آورد [۳۷]:

$$a = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (۱ - ۴)$$

که در آن d_{hkl} فاصله ی بین دسته صفحات (hkl) است.

چگالی پرتو ایکس^۱ (ρ_x) یا چگالی تئوری را می‌توان توسط رابطه زیر تخمین زد [۳۸]:

$$\rho_x = \frac{A}{N \times V} \quad (۲ - ۴)$$

که در آن A جمع وزن اتمی تمام اتم های سلول واحد ، V حجم سلول واحد و $N = 6.022 \times 10^{23}$ تعداد مول عدد آووگادرو است.

چون هر سلول واحد ساختار اسپینلی مکعبی شامل ۸ مولکول است. چگال پرتو ایکس فریت ها

^۱ X-Ray Density

$\rho_{x(Ferrite)}$ طبق رابطه زیر تعیین می شود [۳۸]:

$$\rho_{x(Ferrite)} = \frac{8M}{N \times a^3} \quad (۳ - ۴)$$

که در آن M وزن مولکولی فریت می باشد.

به منظور محاسبه چگالی تجربی و همچنین بررسی خواص حسگری، پودرهای تهیه شده به هر دو روش میکروویو و سل-ژل را به قرص تبدیل می کنیم. برای تهیه قرص، پودر را با مقداری پلی وینیل الکل (PVA) (به عنوان یک چسبنده) مخلوط کرده به طوریکه تمام PVA جذب دانه های ماده شوند سپس پودر را در قالبی به قطر ۲۵ میلی متر، تحت فشار ۳۰MP قرار دادیم تا به قرص تبدیل شد.

چگالی تجربی (ρ_m) نمونه ها را با استفاده از روش اشמידس اندازه گیری کردیم. در این روش ابتدا وزن قرص خشک را اندازه گیری می کنیم. یک بشر حاوی آب را روی ترازو قرار داده و عدد ترازو را صفر می کنیم. قرص خشک را به مدت ۴۵ دقیقه در آب گرم به حالت معلق قرار دادیم تا آب در تخلخل های قرص نفوذ کند، عددی که ترازو نشان می دهد در واقع حجم قرص است، زیرا نمونه ای که به حالت معلق در آب قرار گرفته است به اندازه ی حجم خودش آب را جابجا می کند و این حجم آب جابجا شده (حجم قرص) به اندازه ی وزن آب جابجا شده یک نیروی رو به پایین به ترازو وارد می کند و ترازو وزن آب جابجا شده را نشان می دهد، از آنجا که چگالی آب برابر یک است، پس عددی که ترازو نشان می دهد در واقع همان حجم آب جابجا شده یا همان حجم قرص است.

رابطه چگالی تجربی به صورت زیر می باشد [۳۹]:

$$\rho_m = \frac{m}{V} \quad (۴ - ۴)$$

که در آن m جرم قرص خشک و V حجم قرص می باشد.

پس از محاسبه چگالی تئوری و چگالی تجربی می توان تخلخل نمونه ها را محاسبه کرد.

تخلخل قرص ها با رابطه زیر محاسبه شد [۴۰]:

$$P = \frac{p_x - p_m}{p_x} \times 100 \quad (۴ - ۵)$$

که در آن p_x و p_m به ترتیب چگالی تئوری و چگالی تجربی هستند.

نتایج محاسبات در جدول ۴-۶ آمده است. همانطور که انتظار می رود با افزایش دمای کلوخه سازی برای نمونه های تهیه شده به روش میکروویو، اندازه بلورک ها افزایش یافته است. نمونه تهیه شده به روش سل-ژل دارای اندازه بلورک های کوچکتری است. پارامتر شبکه برای نمونه ها از ثابت شبکه فریت نیکل خالص ($a=8/320\text{\AA}$) [۹] اندکی بزرگتر است. که این امر به دلیل افزودن عنصر روی (Zn) با شعاع یونی $0/۸۲\text{\AA}$ می باشد که شعاع آن بزرگتر از شعاع یونی نیکل $0/۷۸\text{\AA}$ و شعاع یونی آهن $0/۶۷\text{\AA}$ می باشد. [۹]. لازم به ذکر است که تخلخل و چگالی تجربی برای نمونه J-MW اندازه گیری نشد، به این دلیل که خواص حسگری آن مورد بررسی نگرفت.

پارامتر شبکه در بعضی از نمونه های با افزایش دمای بازپخت افزایش اما در مواردی نیز گزارش شده است که با افزایش دمای بازپخت پارامتر شبکه کاهش می یابد [۴۱].

جهت مقایسه نتایج حاصل از این مطالعه با گزارشات دیگر، داده های گزارش شده توسط سوتکا^۱ و همکارانش برای نمونه فریت نیکل آلیایده با روی در جدول ۴-۷ آورده شده است که نتایج با توافق با هم هستند.

¹ Sutka

جدول ۴-۶: پارامترهای محاسبه شده از داده های XRD.

نمونه	J-MW	K-MW	S-G
میانگین اندازه بلورکها (nm)	۱۹/۴۵	۲۱/۵	۱۴/۷۵
d(311) Å	۲/۵۳۳	۲/۵۵۳	۲/۵۳۰
ثابت شبکه (Å)	۸/۴۰۲	۸/۴۵۷	۸/۳۹۴
ρ_x (gr/cm ³)	۵/۰۸۵	۴/۹۸	۵/۱۰
ρ_m (gr/cm ³)	-	۱/۷۸	۲
P(%)	-	۶۴/۱۴	۶۰/۷

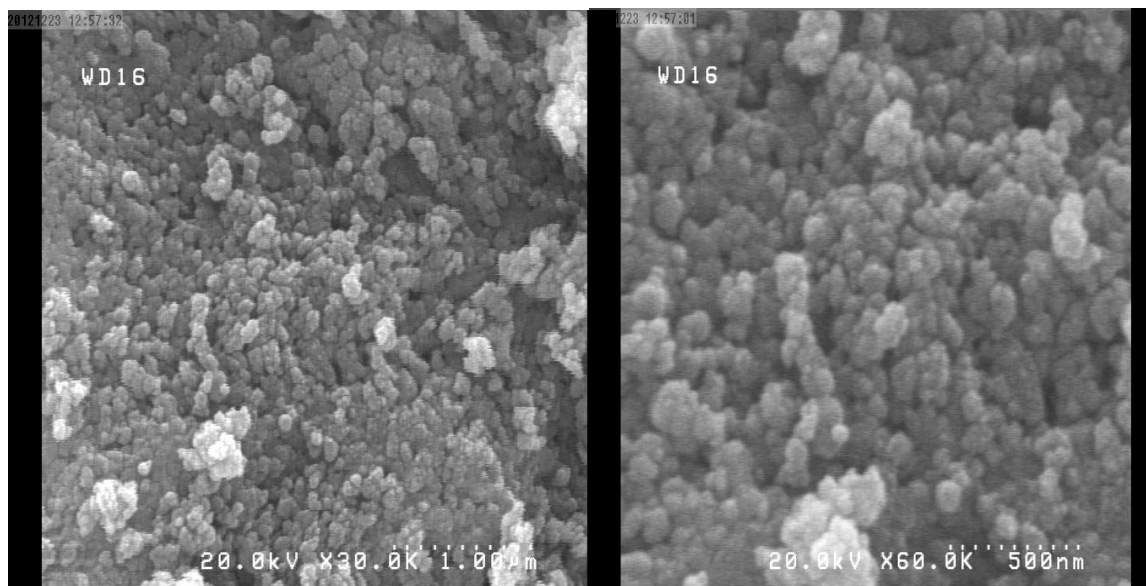
جدول ۴-۷: پارامترهای محاسبه شده برای نمونه فریت نیکل آلیاژ شده با روی [۳۹].

Composition	a (Å)	ρ_x (g/cm ³)	ρ_m (g/cm ³)	P(%)
NiFe ₂ O ₄	8.32	5.40	1.81	66.60
Ni _{0.7} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	8.35	5.39	1.94	64.03
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	8.37	5.38	2.01	62.65
Ni _{0.3} Zn _{0.7} Fe ₂ O ₄	8.41	5.35	1.99	62.73

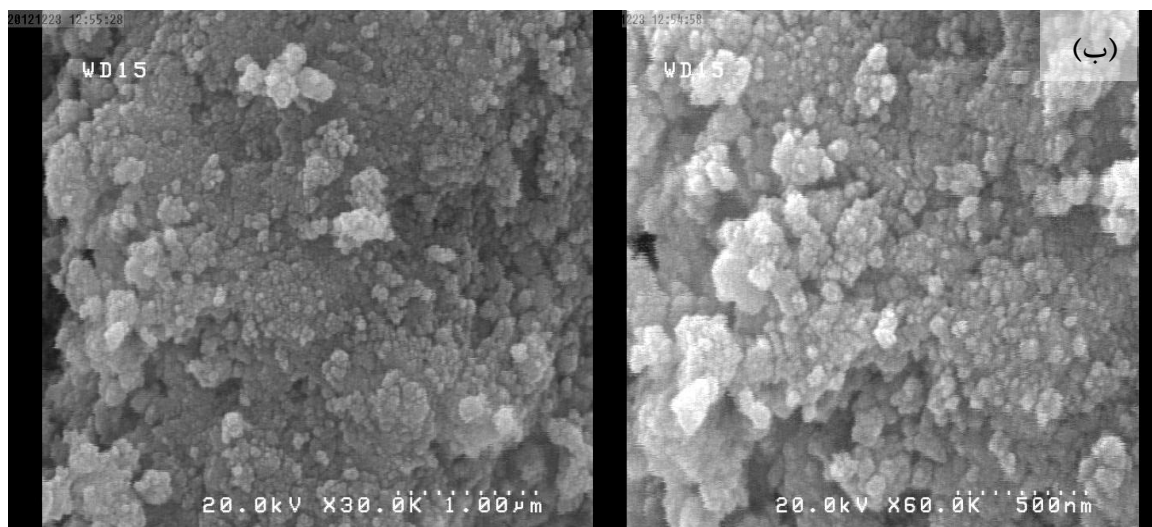
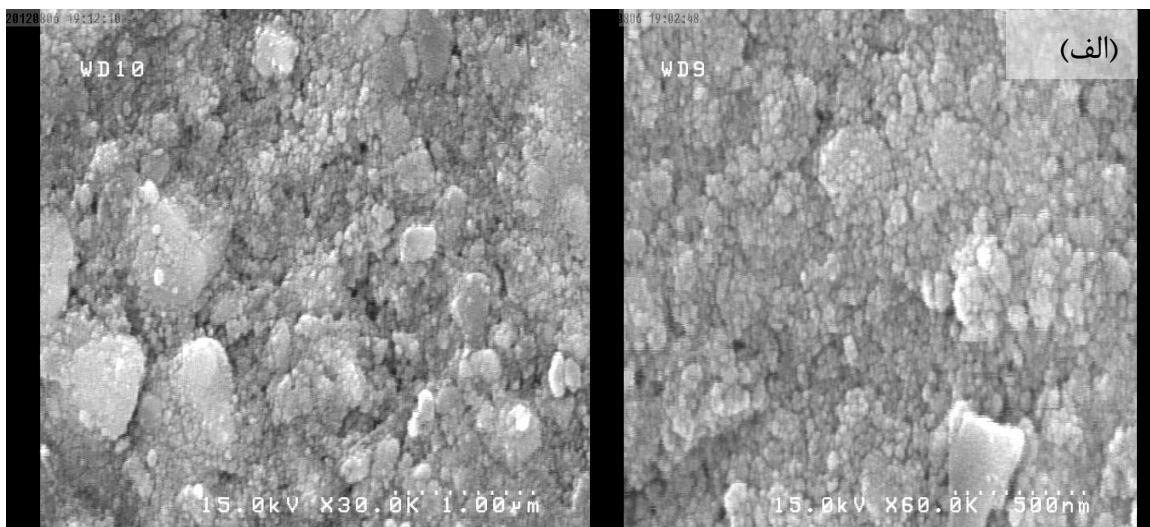
۲-۳-۴ بررسی تصاویر FESEM

تصاویر FESEM نمونه رشد داده شده با روش سل-ژل در شکل ۴-۱۰ و نمونه های تهیه شده با

روش میکروویو در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان دادند که نانوذرات شبه کروی بوده و توزیع ذرات نسبتاً یکنواخت است. روند تغییرات اندازه ذرات در نتایج آنالیز تصاویر FESEM با نتایج آنالیز XRD مطابقت دارد. همانطور که از این تصاویر مشاهده می‌شود تخلخل نمونه تهیه شده به روش میکروویو بیشتر از نمونه تهیه شده به روش سل-ژل است که این روند با داده های جدول ۴-۶ مطابقت دارد. نمونه S-G بصورت کلوخه ای می باشد که متشکل از دانه های کوچکتری هست که بصورت چگال تری بر روی هم انباشته شده اند.



شکل ۴-۱۰: تصویرهای FESEM نمونه ی سنتز شده با روش سل-ژل (S-G) بازپخت شده در دمای 700°C . تصویر سمت چپ با مقیاس $1\mu\text{m}$ و سمت راست با مقیاس 500nm می باشد.



شکل ۴-۱۱: تصویرهای FESEM نمونه های سنتز شده به روش میکروویو (الف) J-MW (ب) K-MW. بازپخت شده در دمای 700°C . تصاویر سمت چپ با مقیاس $1\ \mu\text{m}$ و سمت راست با مقیاس $500\ \text{nm}$ است.

۴-۴ عملکرد حسگری نانوساختارهای فریت نیکل آلیایده با روی



در این قسمت عملکرد حسگری نانوساختارهای فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) تهیه شده به دو روش میکروویو و سل-ژل (K-MW و S-G) مورد بررسی قرار می‌گیرد که برای سه گاز پرکاربرد ذیل

مورد مطالعه قرار گرفته است:

(۱) بخار استون^۱

(۲) گاز مایع^۲

(۳) بخار متانول^۳

هر سه گاز تست شده جزء گازهای کاهنده می باشند همان طور که در بخش ۲-۳ اشاره شد به طور کلی واکنش این گازها با اکسیژن جذب سطحی شده نیمرسانای فریت نیکل-روی به صورت رابطه زیر می باشد [۲۲]:



که در آن R گاز کاهنده، \bar{O} اکسیژن جذب سطحی شده و e^- الکترون آزاد می باشد.

قبل از ارائه نتایج حسگری مقدمه ای را در مورد گازهای تست شده بیان می کنیم:

استون

استون با فرمول شیمیایی C_3H_6O مایعی بی رنگ با بوی مشخص، قابل نفوذ به سطوح پایین تر به علت سنگین تر بودن از هوا و دارای خاصیت اشتعال زیاد می باشد. این ماده در تماس با اکسید شونده هایی مانند اسید نیتریک، استیک و آب اکسیژنه مخلوط می شود و ماده ی قابل انفجاری تولید می کند. استون در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد خیلی سریع تبخیر شده و هوا را آلوده می کند و از راه پوست و دستگاه تنفسی وارد بدن می شود. علائم استنشاق آن به صورت گلو درد، سرفه، هذیان گفتن، سردرد،

¹Acetone Vapor

²Liquified Petroleum Gas

³Methanol Vapor

خواب آلودگی، بی هوشی و گیجی می باشد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی استون در جدول ۴-۸ نشان داده شده است [۴۲].

جدول ۴-۸: خواص فیزیکی و شیمیایی استون.

۲۴	فشار بخار (kpa):	-۹۵	نقطه ذوب (°C):	۵۶	نقطه جوش (°C):
دارد	حلالیت در آب (gr/l):	.۸	چگالی (gr/cm ³):	۵۸.۱	جرم ملکولی (gr/mol):
۷۵۰	حد مجاز تماس کوتاه مدت (ppm):	۴۵۶	دمای احتراق خودبخود (°C):	-۱۸	نقطه اشتعال (°C):

گاز مایع (LPG)

گاز مایع عمدتاً از دو ترکیب هیدروکربنی پروپان و بوتان با فرمول شیمیایی C₃H₈ و C₄H₁₀ تشکیل شده است. LPG معمولاً به نام ترکیب عمده آن، یعنی پروپان نیز شناخته می شود. گاز مایع فاقد رنگ، بو و مزه است و به طور کلی زیان آور نیست ولی در صورتیکه حجم زیادی از آن استشمام گردد باعث بیهوشی خواهد شد. در شرایط فشار و دمای عادی به صورت گاز است و تحت فشار ۱۰-۸ atm، اجزا آن به مایع تبدیل می شود [۴۳].

گاز LPG بعد از یک بار سوختن، بصورت جزئی به CO و بعد از اینکه به طور کامل سوخت به CO₂ و آب تبدیل می شود [۲۲]. بیشترین مصرف گاز مایع در مصارف خانگی و صنایع خودرو می باشد.

متانول

متانول به نام متیل الکل و الکل چوب هم شناخته می شود. متانول یک ترکیب شیمیایی با فرمول CH₃OH بوده و ساده ترین نوع الکل است. متانول مایعی سمی، سبک، فرار، بدون رنگ و قابل

اشتعال است. نوشیدن آن موجب نایبایی و حتی مرگ می‌شود. هنگام استفاده از متانول باید از ماسک و دستکش استفاده کرد چون از طریق تنفس و پوست و آشامیدن نیز می‌تواند جذب شود. در اثر سوختن در هوا دی‌اکسید کربن و آب تولید می‌کند (رابطه ۴-۷): [۴۴]:



مشخصات فیزیکی و شیمیایی متانول در جدول ۴-۹ نشان داده شده است.

جدول ۴-۹: خواص فیزیکی و شیمیایی متانول [۴۴].

۱۳/۰۲	فشار بخار (kpa):	-۹۷	نقطه ذوب (°C):	۶۵	نقطه جوش (°C):
دارد	حلالیت در آب (gr/l):	۰/۷۹۱۸	چگالی (gr/cm ³):	۳۲/۰۴	جرم ملکولی (gr/mol):
-	حد مجاز تماس کوتاه مدت (ppm):	۳۸۵	دمای احتراق خودبخود (°C):	-۱۸	نقطه اشتعال (°C):

متانول به‌عنوان ضدیخ، حلال و سوخت بکار برده می‌شود.

به منظور بررسی خواص حسگری قرص های تهیه شده مراحل زیر انجام شد:

الف - الکتروگذاری

یکی از متغیرهای مهم در پاسخ حسگری حسگرهای هدایت سنجی، الکترودهای میکروساختار است. بسیاری از گازها به راحتی روی سطح اکسید فلز در دماهای کار بالا تجزیه می‌شوند و شاهد تغییرات غلظت گاز مورد نظر در مواد اکسید فلز خواهیم بود. در نتیجه غلظت گاز مورد نظر در روی سطح حسگر، بسیار کمتر از غلظت آن در اتمسفر خارج است. یک روش برای پخش گاز، افزایش غلظت گاز روی سطح حسگر می‌باشد که نتیجه آن حساسیت بهتر حسگر نسبت به گاز است.

در این پروژه الکترودهای نقره را به فاصله 5mm از هم، روی سطح قرص فریت نیکل - روی ($Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$) جایگذاری کردیم (شکل ۳-۴) به طوریکه ضخامت الکترودها میکرومتری بود.

ب- آماده سازی حسگر گازی

قرص تهیه شده را با کمک چسب نقره و سیم مسی به اتصالات مربوط به اهم متر متصل کرده و درون محفظه قرار می‌دهیم. سپس محفظه کاملاً هوابندی می‌شود.

به منظور بررسی اثر دما بر ساختار سطحی حسگرهای ساخته شده، حسگرها از دمای ۱۰۰ تا ۳۵۰ درجه سلسیوس با فاصله دمایی ۵۰ درجه گرم شدند. حساسیت حسگرهای گازی نانوساختار فریت نیکل - روی به شدت، تابع دمای کار است. اثر دما بر حساسیت حسگر نانوساختارهای فریت نیکل - روی مورد مطالعه قرار گرفت و واکنش های حسگری برای سه گاز استون، LPG و متانول در دماها و غلظت های مختلف بررسی شد.

ج- نحوه اندازه گیری غلظت گاز

جزء در میلیون (ppm^1) واحدی است که در غلظت های کم گازها به کار می رود [۴۵]. برای محاسبه غلظت گاز مورد نظر در هوا به ppm از رابطه زیر استفاده شد:

$$ppm = \frac{V_{gas}}{V_{gas} + V_{air}} * 10^6 \approx \frac{V_{gas}}{V_{air}} * 10^6 \quad (۴ - ۸)$$

که در آن V_{gas} حجم گاز مورد نظر و V_{air} حجم هوای موجود در محفظه مورد نظر است.

¹ Particle per million

د- نحوه اندازه گیری غلظت استون و متانول

برای مطالعه حساسیت نمونه ها نسبت به گازهای استون و متانول، مقداری از آنها را به صورت مایع استفاده کرده ایم. برای تعیین تراکم گاز این مایعات پس از تبخیر از رابطه گازهای ایده آل استفاده کرده ایم :

$$PV = nRT \quad (۴ - ۹)$$

که در آن $n = \frac{m}{M}$ مقدار مول موجود در مایع است، به طوری که m جرم قطره، M جرم مولکولی محلول مورد نظر ($M_{\text{acetone}}=58$ و $M_{\text{methanol}}=32$ گرم بر مول)، $R=8.314 \frac{J}{mol.k}$ ثابت گازها، $T=300K$ دمای محیط و $P=10^5 \text{pa}$ فشار محیط است. با انجام محاسبات می توان حجم متناظر با اشغال آن V_g در شرایط متعارف را یافت. میزان تراکم گاز در محفظه حسگری از رابطه ۴-۸ قابل محاسبه است. حجم محفظه حسگری مورد استفاده در این پروژه ۶ لیتر می باشد.

برای مثال در مورد گاز استون به مقدار 10000ppm محاسبات به صورت زیر انجام گرفته است:

$$V_g = 10000 \times 0.6 \times 10^{-6} = 0.6 \times 10^{-2} \text{ Lit}$$

V_g بدست آمده در این رابطه همان V در رابطه ۴-۹ است که کمیت آن را به متر مکعب تبدیل می

$$n = \frac{10^5 \times 0.6 \times 10^{-5}}{8.314 \times 300} = 0.00024 \text{ mol} \quad \text{کنیم. با استفاده از رابطه ۴-۲ n را بدست می آوریم:}$$

و با استفاده از $n = \frac{m}{M}$ مقدار گرم استون بدست می آید:

$$m = 0.00024 \times 58 = 0.014 \text{ gr}$$

یعنی برای مقدار 10000ppm گاز استون، مقدار 0.014 gr گرم استون مایع نیاز است. برای متانول نیز محاسبات به همین ترتیب انجام شد [۴۶].

۵-۴ نتایج حاصل از حسگری نانوساختار فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

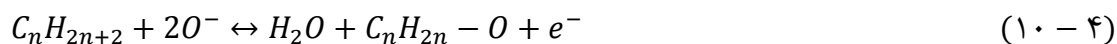
از بین نمونه های سنتز شده، دو نمونه K-MW و S-G که خواص ساختاری بهتری نسبت به دیگر نمونه ها از خود نشان دادند، برای بررسی حساسیت نسبت به سه گاز LPG، استون و متانول انتخاب شدند. حساسیت این دو حسگر برای غلظت های ۵۰۰ ppm، ۱۰۰۰ ppm، ۱۵۰۰ ppm، ۲۰۰۰ ppm، ۳۰۰۰ ppm، ۴۰۰۰ ppm، ۵۰۰۰ ppm گاز LPG و غلظت های متفاوتی از استون و متانول مورد بررسی قرار گرفته است.

برای پایدار سازی حسگرها، ابتدا هر کدام را در دمای کار مورد نظر به مدت ۲۰ دقیقه در معرض گاز ازت قرار دادیم. سپس تمام روزنه های محفظه حسگری را کاملا بسته تا هیچ گونه نشستی نداشته باشد. در این حالت اهم متر متصل به کامپیوتر مقاومت حالت پایه را ثبت می کند. سپس گاز مورد نظر را با غلظت مشخص به داخل محفظه تزریق می کنیم و اهم متر مقاومت لحظه به لحظه حسگر را ثبت می کند. پس از گذشت چند دقیقه مقاومت به یک مقدار ثابت می رسد که این مقدار ماکزیمم پاسخ حسگر می باشد. بعد از اندازه گیری هر غلظت مشخص گاز برای برگشتن به حالت پایه ی حسگر روزنه ورود هوا را باز کرده و حسگر را در معرض گاز ازت قرار می دهیم تا به طور کامل گاز از محفظه خارج شود و مقاومت آن به حالت پایه برگردد. پس از هر بار آزمایش حسگر را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس بالاتر از دمای آزمایش قرار دادیم تا به طور کامل مولکولهای گاز از سطح حسگر جدا شوند و حسگر برای آزمایش بعدی آماده شود.

۴-۵-۱ نتایج حاصل از حسگری گاز LPG

مکانیزم حسگری گاز LPG به این صورت می باشد که مولکول های گاز LPG ابتدا جذب سطح فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) می شوند و سپس با اکسیژن جذب سطحی شده برهم کنش می

کنند. مولکول های LPG با اکسیژن سطحی جذب شده به صورت زیر واکنش می دهد:



برهم کنش گونه ی گاز احیاکننده با اکسیژن جذب شیمیایی شده، باعث آزاد شدن الکترون های گیر افتاده می شود و در نتیجه باعث افزایش چگالی حامل های بار در فریت نیکل-روی می شود. افزایش چگالی الکترون ها در نوار هدایت در بلورک های فریت نیکل-روی ($Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$) باعث کاهش مقاومت حسگر در حضور گاز احیاکننده می شود.

۴-۵-۱-۱ پاسخ حسگر

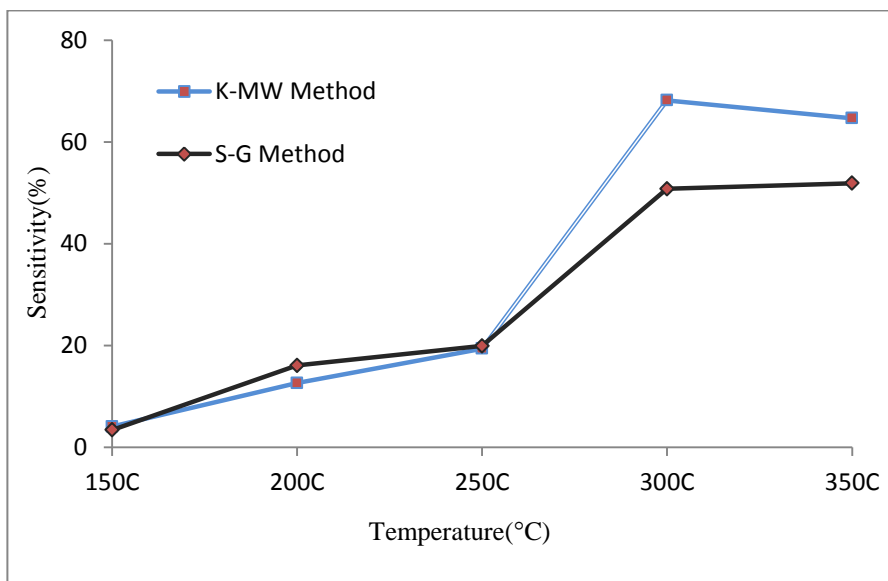
به منظور یافتن دمای کار بهینه حسگر، تغییرات مقاومت الکتریکی آنرا از دمای $150^{\circ}C$ تا دمای $350^{\circ}C$ با گام دمایی $50^{\circ}C$ مورد بررسی قرار دادیم. دمای کار بهینه دمایی است که در آن حسگر بیشینه حساسیت و کمترین زمان های پاسخ^۱ و بازگشت^۲ را داشته باشد. ابتدا حسگر را در معرض 5000 ppm گاز LPG قرار داده و در دمای کار مختلف، حساسیت آنرا اندازه گیری کردیم. این اندازه گیری برای دو نمونه K-MW و S-G انجام شد که نتایج حاصل در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. ضمناً در دمای کار زمان های پاسخ و بازگشت آنها را نیز ثبت کردیم که نتایج بدست آمده برای هر دو نمونه K-MW و S-G در جداول ۴-۱۰ و ۴-۱۱ آمده است.

شکل ۴-۱۲ نشان می دهد که حساسیت نمونه ها با افزایش دما تغییر می کند. این تغییرات به گونه ای است که با افزایش دمای کار حسگر، میزان حساسیت برای هر دو نمونه تا دمای $300^{\circ}C$ روند صعودی دارد ولی برای نمونه S-G تا $350^{\circ}C$ اندکی افزایش مشاهده می گردد. اما حساسیت نمونه K-MW در دماهای بالاتر اندکی تنزل می یابد. میزان حساسیت دو نمونه تا دمای کار حدود $250^{\circ}C$ تقریباً مشابه

¹ Response time

² Recovery time

می‌باشد. کاهش بعد از یک مقدار ماکزیمم را می‌توان به توانایی جذب اکسیژن در دماهای بالا نسبت داد [۴۷].



شکل ۴-۱۲: حساسیت حسگرها نسبت به گاز ۵۰۰۰ ppm LPG در دماهای کار مختلف.

روند کلی تغییرات نشان داده شده در شکل ۴-۱۲ و جداول ۴-۱۰ و ۴-۱۱ نشانگر آن است که دمای کار برای حسگر K-MW و دمای کار برای حسگر S-G مناسب است زیرا به ازای آنها حساسیت نمونه‌ها بیشینه مقدار خود را دارهستند و همچنین زمانهای پاسخ و بازگشت مناسبی دارند. این دماها می‌توانند معرف دمای کار بهینه نمونه‌ها باشند.

داده‌ها حاکی از آن است که نمونه K-MW حساسیت بیشتری نسبت به نمونه S-G از خود نشان می‌دهد. این موضوع با توجه به تصاویر SEM نمونه‌ها و مورفولوژی سطح، حاکی از تخلخل بیشتر در نمونه K-MW است و سبب بیشتر شدن سطح موثر تماس و در نتیجه افزایش فراوانی حالت‌های سطحی (وابسته به تهی‌جای‌های اکسیژن) می‌شود [۴۸].

جدول ۴-۱۰: پارامترهای اندازه گیری شده نمونه‌ی K-MW برای گاز ۵۰۰۰ppm LPG و در دماهای کار مختلف.

دمای کار(°C)	زمان پاسخ(S)	زمان بازگشت(min)	ماکزیمم پاسخ(%)
۱۵۰	۱۰۰	۴	۴/۱۵
۲۰۰	۱۰۰	۹	۱۲/۶۵
۲۵۰	۱۰۰	۹	۱۹/۴۰
۳۰۰	۱۰۰	۸	۶۸/۱۸
۳۵۰	۸۵	۶	۵۴/۶۵

جدول ۴-۱۱: پارامترهای اندازه گیری شده نمونه‌ی S-G برای گاز ۵۰۰۰ppm LPG در دماهای کار مختلف.

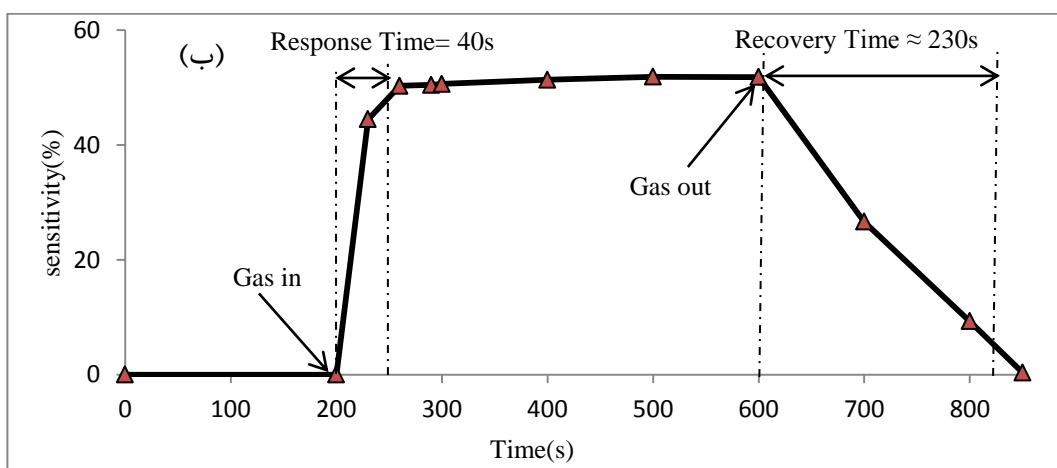
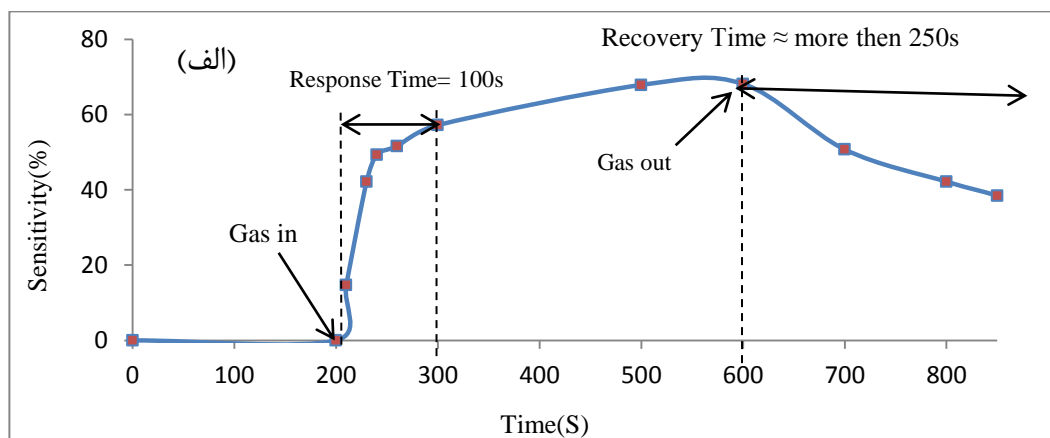
دمای کار(°C)	زمان پاسخ(S)	زمان بازگشت(min)	ماکزیمم پاسخ(%)
۱۵۰	۳۰	۵	۳/۴۴
۲۰۰	۷۵	۵	۱۶/۰۹
۲۵۰	۴۰	۴	۱۹/۹۴
۳۰۰	۱۰۰	۴	۵۰/۸۰
۳۵۰	۴۰	۳/۵	۵۱/۸۸

۴-۵-۱-۲ زمان پاسخ و بازگشت حسگر

همانطور که در فصل دوم نیز اشاره شد زمان پاسخ (بازگشت) به صورت مدت زمانی که نیاز است تا تغییرات مقاومت قطعه از ۱۰٪/۹۰٪ به ۹۰٪/۱۰٪ مقدار تعادلی خود در حضور گاز اکسیدکننده (احیاکننده) برسد، تعریف می شود. یکی از مهم ترین پارامترهای حسگر گازی زمان پاسخ است. زیرا علاقه مندیم به محض حضور گاز، حسگر پاسخ دهد.

زمان های پاسخ و بازگشت برای هردو حسگر K-MW و S-G، برای ۵۰۰۰ppm گاز LPG اندازه

گیری شد که در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که هر دو نمونه زمان بازگشت مناسبی ندارند هر چند که رفتار نمونه S-G بهتر می‌باشد. در مورد زمان پاسخ نیز نمونه S-G در مقایسه با K-MW رفتار بهتری دارد. با مقایسه رفتار دو نمونه به نظر می‌رسد رفتار نمونه S-G از نظر زمان پاسخ و بازگشت بهتر می‌باشد هر چند که حساسیت آن کمی کمتر از نمونه K-MW می‌باشد. از نظر زمان بازگشت می‌توان گفت وقتی که قرص حسگری در معرض گاز قرار می‌گیرد، گاز در قرص نفوذ می‌کند و در موقع تخلیه به آرامی از آن خارج می‌شود که باعث طولانی شدن زمان بازگشت به حالت اولیه می‌شود [۴۹].



شکل ۴-۱۳: زمان پاسخ و بازگشت حسگر (الف) K-MW در دمای کار ۳۰۰°C (ب) S-G در مای کار ۳۵۰°C نسبت به ۵۰۰۰ ppm گاز LPG.

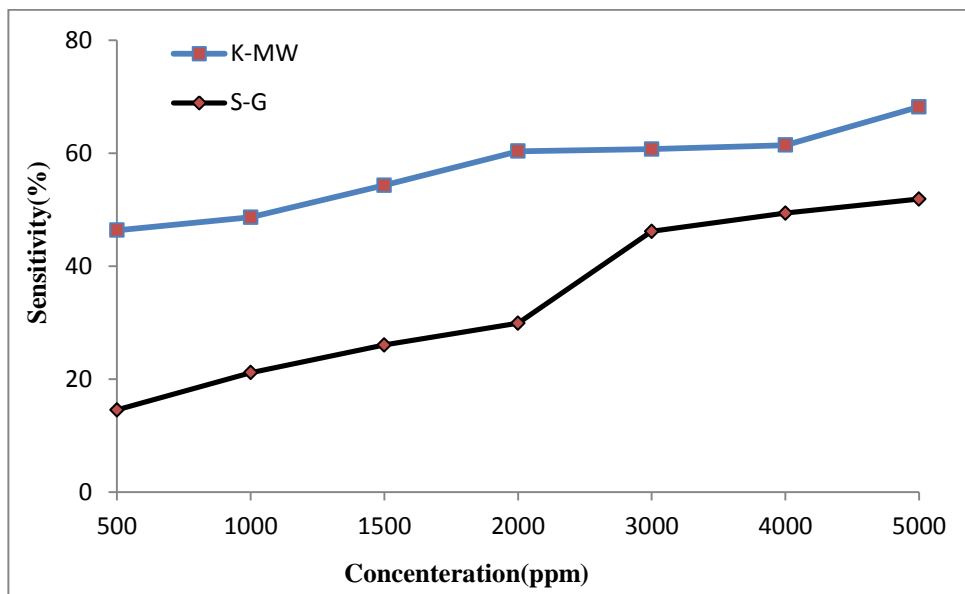
۳-۱-۵-۴ پاسخ بر اساس تغییرات غلظت گاز

اکنون در شرایط دمایی کار بهینه به بررسی حساسیت دو حسگر با تغییرات تراکم گاز LPG (بر حسب ppm) می‌پردازیم.

شکل ۴-۱۴ حساسیت حسگر K-MW در دمای کار 300°C و حسگر S-G در دمای کار 350°C را نشان می‌دهد که برای غلظت‌های متفاوت گاز LPG اندازه‌گیری شده است.

همانطور که نمودارها نشان می‌دهند پاسخ حسگر S-G روند افزایشی را با غلظت گاز نشان می‌دهد ولی نمونه K-MW به نظر می‌رسد تقریباً به حالت اشباع رسیده است. پاسخ یک حسگر به کندن مولکول‌های اکسیژن جذب شده از طریق واکنش با گاز مورد آزمایش و ایجاد الکترون بستگی دارد [۵۰]. در غلظت‌های کم گاز واکنش‌های سطحی کمتری اتفاق می‌افتد و این به پوشش کمتر سطح دانه‌ها توسط مولکول‌های گاز نسبت داده می‌شود. با افزایش غلظت گاز در واکنش‌های سطحی منجر به افزایش پاسخ می‌شود. در غلظت‌های بالا روند تغییرات کند می‌شود و به حالت اشباع می‌رسد و حساسیت ثابت می‌ماند که ناشی از پوشش کامل سطح دانه‌ها توسط مولکول‌های گاز می‌باشد. برای غلظت‌های متفاوت گاز LPG، پارامترهای بیشینه پاسخ، زمانهای پاسخ و بازگشت برای هر دو حسگر اندازه‌گیری شد. نتایج محاسبات در جداول ۴-۱۲ و ۴-۱۳ آمده است.

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت گاز حساسیت و زمان بازگشت افزایش می‌یابد که این به افزایش تعداد مولکول‌های گاز جذبی مربوط می‌شود که امری منطقی به نظر می‌رسد. همچنین دیده می‌شود که زمان پاسخ و بازگشت نمونه S-G نسبت به نمونه K-MW بهتر است که احتمالاً مربوط به دمای کار بهینه (350°C) بیشتر نمونه S-G می‌باشد که در دماهای بالا تحرک مولکول‌ها بیشتر بوده و جذب و دفع آنها راحت‌تر انجام می‌گیرد در نتیجه زمان پاسخ و بازگشت بهتری داریم.



شکل ۴-۱۴: پاسخ حسگرهای K-MW در دمای کار ۳۰۰°C و S-G در دمای کار ۳۵۰°C نسبت به غلظت های متفاوت گاز LPG.

جدول ۴-۱۲: پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت گاز LPG در دمای کار ۳۰۰ درجه مربوط به نمونه ی K-MW.

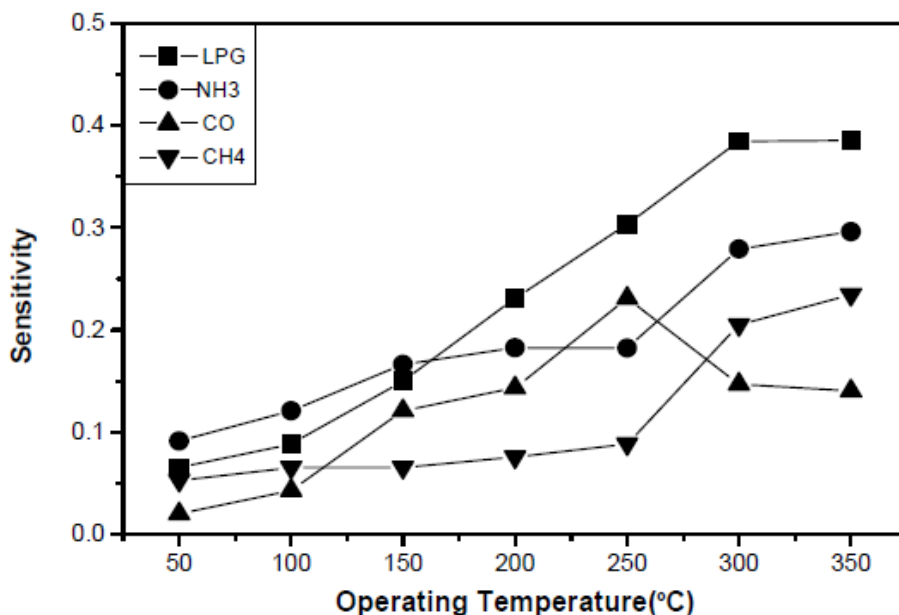
غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (S)	زمان بازگشت (min)	ماکزیمم پاسخ (%)
۵۰۰	۱۰۰	۴	۴۶/۳۴
۱۰۰۰	۱۰۰	۴	۴۸/۶۵
۱۵۰۰	۱۵۰	۴	۵۴/۳
۲۰۰۰	۱۵۰	۵	۶۰/۳۲
۳۰۰۰	۱۵۰	۶	۶۰/۷۳
۴۰۰۰	۱۵۵	۶	۶۱/۴۶
۵۰۰۰	۱۰۰	۸	۶۸/۱۷

جدول ۴-۱۳: پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت گاز LPG در دمای ۳۵۰ درجه مربوط به نمونه

ی-S-G

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	ماکزیمم پاسخ (%)
۵۰۰	۳۰	۱/۳	۱۴/۳۳
۱۰۰۰	۴۰	۱/۵	۲۰/۶
۱۵۰۰	۴۰	۱/۵	۲۶/۰۰
۲۰۰۰	۵۰	۲	۲۹/۶
۳۰۰۰	۴۵	۳/۵	۴۶/۲۰
۴۰۰۰	۴۵	۴	۴۹/۳۷
۵۰۰۰	۴۰	۴	۵۱/۸۸

در شکل ۴-۱۵ نتایج منتشر شده در باره حساسیت فریت نیکل بدون آلاینش نسبت به چند گاز نشان داده شده است که نمونه ها با روش سل-ژل رشد داده شده اند [۲۲]. مقایسه نتایج حاصل از این پروژه با شکل فوق نشان می دهد که مقادیر حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازگشت در مقایسه با گزارش ارائه شده با آلاینش فریت با Zn بهبود یافته است. همانطور که مشاهده می شود حساسیت نمونه سنتز شده به روش سل-ژل در این پروژه (۵۲٪) نسبت به گاز LPG به مراتب از حساسیت نمونه گزارش شده (۴۵٪) بهتر است. برای نمونه فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) تهیه شده به روش مایکروویو و بررسی خواص حسگری آن تاکنون گزارشی ارائه نشده است. اما با مقایسه نمونه تهیه شده به روش مایکروویو در این پروژه با گزارش مذکور مشاهده می شود که به میزان قابل توجهی حساسیت افزایش یافته است (۶۸٪) که می تواند به دلیل تخلخل بالای نمونه در روش مایکروویو باشد.

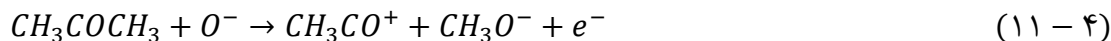


شکل ۴-۱۵: حساسیت فریت نیکل به چند گاز مختلف بصورت تابعی از دمای کار [۲۲].

۲-۵-۴ نتایج حاصل از حسگری بخار استون

برهم کنش استون با اکسیژن جذب سطحی شده که الکترون های سطح نیمرسانا را بدام انداخته

اند، بصورت رابطه زیر نشان داده می شود [۳۷ و ۵۱]:



تغییرات حساسیت حسگرهای K-MW و S-G را نسبت به بخار استون در دماهای کار

متفاوت در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. همچنین پارامترهای بیشینه حساسیت و زمان های پاسخ و

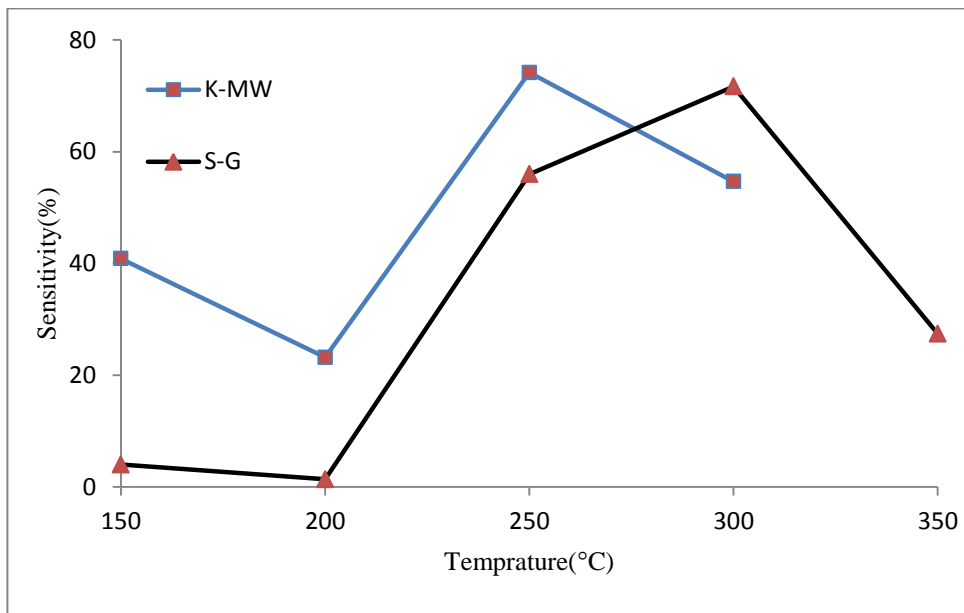
بازگشت حسگرها نیز اندازه گیری شد که نتایج این محاسبات در جداول ۴-۱۴ و ۴-۱۵ آورده شده است.

با توجه به شکل ۴-۱۶ و جداول ۴-۱۴ و ۴-۱۵ مشاهده می شود که برای بخار استون دمای بهینه

کار برای نمونه K-MW، ۲۵۰°C و برای نمونه S-G، ۳۰۰°C می باشد. زمان پاسخ حسگر K-MW به

بخار استون در دمای کار ۲۵۰°C، در حدود ۹۰s و زمان بازگشت برای آن ۹min است. در

حالی که زمان پاسخ حسگر S-G به ۱۰۰۰ ppm بخار استون در دمای کار ۳۰۰°C، در حدود ۳۵s و زمان بازگشت برای این حسگر ۶min است.



شکل ۴-۱۶: حساسیت حسگرها نسبت به بخار استون در دماهای کار مختلف.

جدول ۴-۱۴: پارامترهای اندازه گیری شده برای ۱۰۰۰ ppm استون در دماهای کار مختلف مربوط به نمونه‌ی

K-MW

دمای کار (°C)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	ماکزیمم پاسخ (%)
۱۵۰	۱۰۰	۱۰	۲۸/۰۸
۲۰۰	۲۰۰	۱۱	۲۴/۲۹
۲۵۰	۹۰	۹	۷۴/۱۷
۳۰۰	۴۰	۸/۵	۶۴/۰۱
۳۵۰	۷۰	۸	۴۶/۳۰

جدول ۴-۱۵: پارامترهای اندازه گیری شده برای ۱۰۰۰ ppm استون در دماهای کار مختلف مربوط به نمونه ی S-G.

ماکزیمم پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار (°C)
۴/۰۱	۱۰	۱۰۰	۱۵۰
۱۰/۴۰	۱۰	۱۵۰	۲۰۰
۵۵/۹۹	۹	۹۵	۲۵۰
۷۱/۶۶	۶	۳۵	۳۰۰

لازم به ذکر است که برای نمونه S-G در دمای کار 350°C ، اندازه گیری بدلیل عدم تثبیت نتایج مقذور نبود [۳۷].

سوتکا^۱ و همکارانش [۵۲ و ۳۷] در گزارشی دمای کار را برای حسگر فریت نیکل-روی نوع-p نسبت به بخار استون که با روش سل-ژل تهیه کرده بودند، 275°C و همچنین زمان پاسخ را ۲ دقیقه بیان کردند. که نتایج کار آنها در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است. با مقایسه این گزارش با نمونه تهیه شده به روش میکروویو در این پروژه مشاهده می شود که دمای کار به 250°C و زمان پاسخ به ۹۰ ثانیه کاهش یافته است که نشانگر بهبود خاصیت حسگری نمونه مورد مطالعه در این پایان نامه می باشد. بررسی تغییرات حساسیت حسگر K-MW در دمای کار بهینه 250°C و حسگر S-G در دمای کار بهینه 300°C برای غلظت های متفاوت بخار استون در شکل ۴-۱۸ آورده شده است. همچنین پارامترهای زمان پاسخ و زمان بازگشت برای غلظت های متفاوت محاسبه شد که نتایج آن در جداول ۴-۱۶ و ۴-۱۷ آورده شده است.

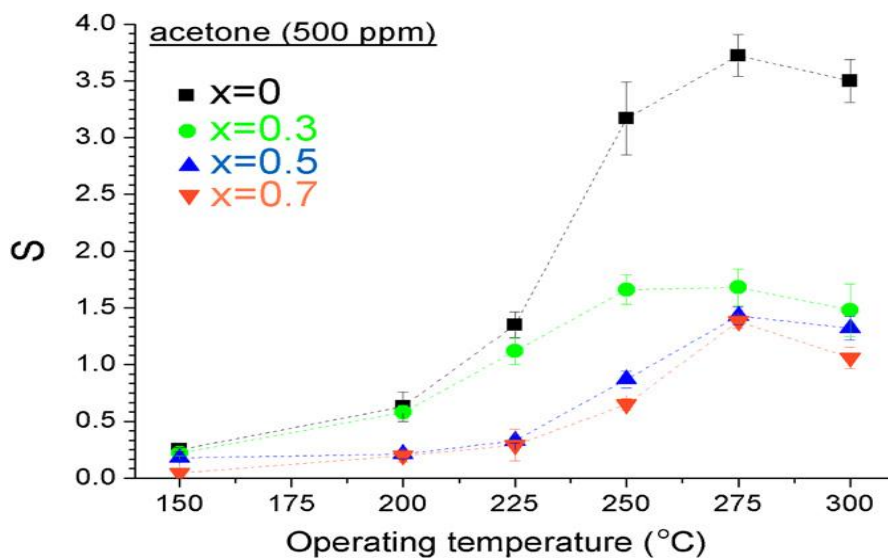
مشاهده می شود که با افزایش غلظت گاز حساسیت حسگر بطور چشمگیری افزایش می یابد و برای هر دو نمونه در غلظت های بالای 3000 ppm تقریباً اشباع می شود که این احتمالاً بدلیل این

¹ Sutka

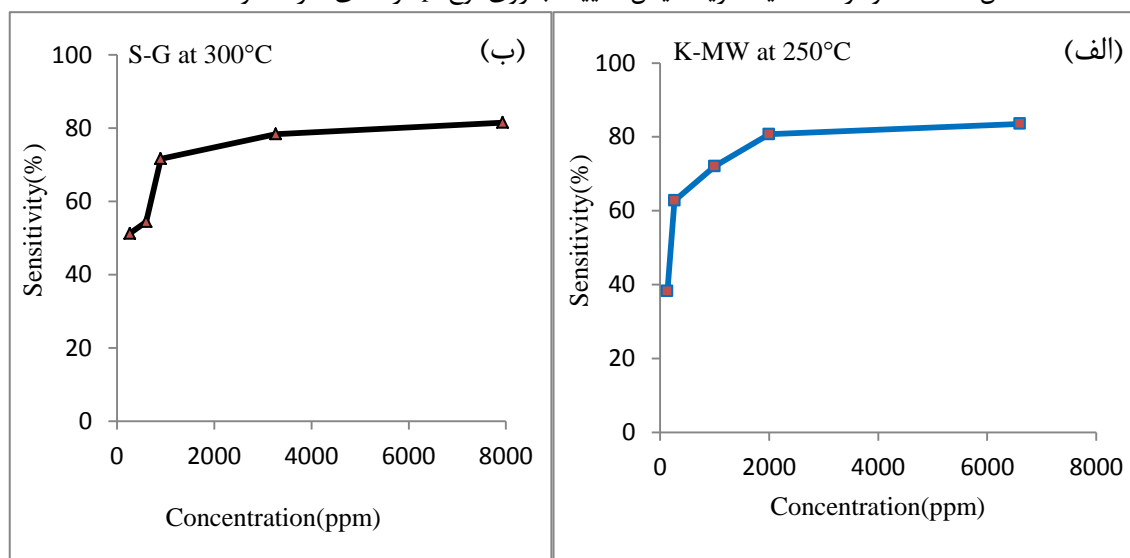
است که تمام سطح حسگر و تخلخل ها با گاز پر می شود.

داده ها حاکی از آن است هر دو نمونه پاسخ خوبی نسبت به بخار استون در دماهای بهینه کار از

خود نشان می دهند.



شکل ۴-۱۷: نمودار حساسیت فریت نیکل آلاینده با روی نوع-p در دمای کار متفاوت [۳۷].



شکل ۴-۱۸: پاسخ حسگر (الف) K-MW در دمای کار ۲۵۰°C و (ب) S-G در دمای کار ۳۰۰°C نسبت به

غلظت های متفاوت بخار استون.

جدول ۴-۱۶: پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت بخار استون در دمای بهینه کار 25°C مربوط به حسگر K-MW.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	ماکزیمم پاسخ (%)
۱۳۳	۱۰۰	۷	۳۸/۲۰
۲۶۶	۱۰۰	۹	۶۲/۷۳
۱۰۰۰	۹۵	۹	۷۲/۰۶
۲۰۰۰	۹۰	۹	۸۰/۷۰
۶۶۰۰	۷۰	۱۱	۸۳/۵۴

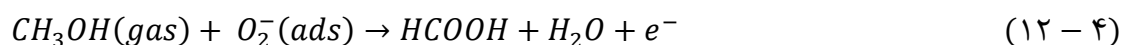
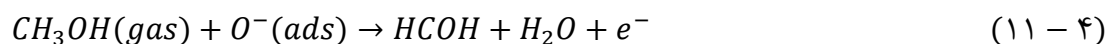
جدول ۴-۱۷: پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت بخار استون در دمای بهینه کار 30°C مربوط به حسگر S-G.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	ماکزیمم پاسخ (%)
۲۶۶	۳۰	۱/۵	۵۱/۲۵
۶۰۰	۳۰	۴	۵۴/۴۱
۱۰۰۰	۳۰	۶	۷۱/۶۵
۳۳۰۰	۳۰	۱۰	۷۸/۳۷
۸۰۰۰	۳۰	۱۶	۸۱/۵۳

زمان پاسخ و زمان بازگشت برای حسگر S-G نسبت به حسگر K-MW به مراتب بهتر است که زمان پاسخ کمتر بدلیل دمای کار بالاتر و زمان بازگشت بهتر نیز بدلیل تخلخل کمتر نمونه S-G نسبت به نمونه K-MW می باشد.

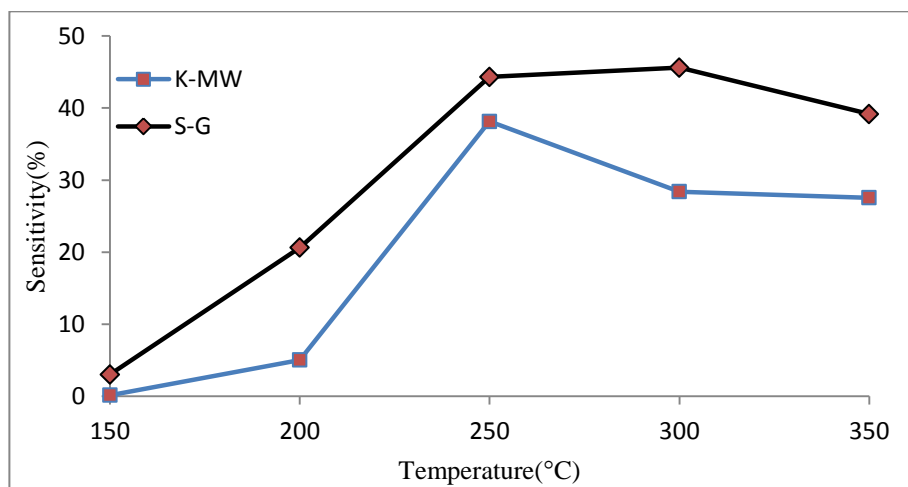
۳-۵-۴ نتایج حاصل از حسگری بخار متانول

واکنش متانول با اکسیژن جذب سطحی شده که الکترون های سطح نیمرسانا را بدام انداخته اند، می تواند به دو صورت زیر انجام شود [۵۳ و ۵۴]:



در این واکنش ها HCOH فرمالدهید و HCOOH اسید فرمیک می باشد.

تغییرات حساسیت حسگرهای K-MW و S-G را نسبت به بخار متانول در دماهای کار متفاوت در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. پارامترهای بیشینه حساسیت و زمان های پاسخ و بازگشت حسگر نیز اندازه گیری شد که نتایج آن در جداول ۴-۱۸ و ۴-۱۹ آمده است. مشاهده می شود که دمای بهینه کار برای نمونه K-MW، ۲۵۰°C و برای نمونه S-G، ۳۰۰°C می باشد. چنانچه نمودار نشان می-دهد حساسیت نمونه S-G نسبت به بخار متانول از نمونه K-MW بیشتر می باشد که در مورد گازهای دیگر مورد مطالعه نتیجه بر عکس بود.



شکل ۴-۱۹: حساسیت حسگرها نسبت به بخار متانول در دماهای کار مختلف.

جدول ۴-۱۸: پارامترهای اندازه گیری شده برای ۱۰۰۰ ppm بخار متانول در دماهای کار مختلف مربوط به نمونه ی

K-MW

دمای کار (°C)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	ماکزیمم پاسخ (%)
۱۵۰	۲۵۰	-	۴/۰۹
۲۰۰	۱۰۰	۲۵	۵/۰۰
۲۵۰	۵۵	۱۰	۳۸/۱۳
۳۰۰	۵۰	۸	۲۸/۴۰
۳۵۰	۴۰	۸	۲۷/۵۳

جدول ۴-۱۹: پارامترهای اندازه گیری شده برای ۱۰۰۰ ppm بخار متانول در دماهای کار مختلف مربوط به نمونه

S-G ی

دمای کار (°C)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	ماکزیمم پاسخ (%)
۱۵۰	۲۰۰	۲۵	۳
۲۰۰	۱۰۰	۲۵	۲۰/۶۲
۲۵۰	۶۰	۷	۴۴/۳۲
۳۰۰	۳۵	۳	۴۵/۶۰

نمونه S-G در دمای کار ۳۵۰°C برای بخار متانول ثبات در نتایج آن مشاهده نشد [۳۷].

در مورد حساسیت فریت نیکل-روی نسبت به بخار متانول تاکنون گزارشی ارائه نشده است.

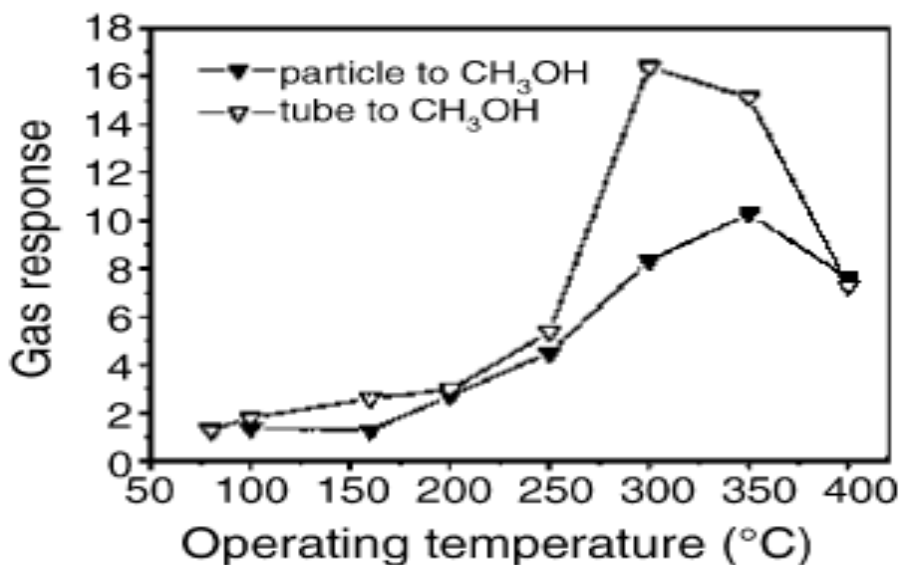
با توجه به جداول ۴-۱۸ و ۴-۱۹ زمان پاسخ حسگر K-MW نسبت به ۱۰۰۰ ppm بخار متانول در

دمای کار ۲۵۰°C، در حدود ۵۵s و زمان بازگشت برای آن ۱۰ min است. در حالی که زمان پاسخ حسگر

S-G نسبت به ۱۰۰۰ ppm بخار متانول در دمای کار ۳۰۰°C، در حدود ۳۵s و زمان بازگشت برای این

حسگر ۳ min است.

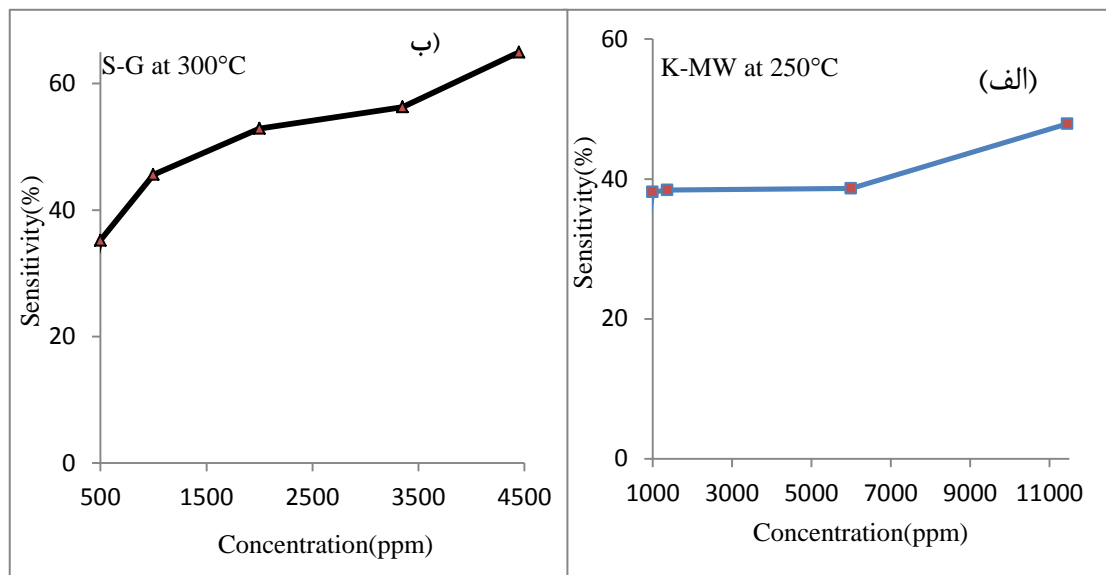
ژانگ^۱ و همکارانش [۴۷] در گزارشی دمای بهینه کار را برای نانوذرات و نانولوله های فریت روی (ZnFe₂O₄) که با روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه آلومینا تهیه کرده بودند، برای بخار متانول به ترتیب ۳۵۰°C و ۳۰۰°C بیان کردند (شکل ۴-۲۰). با مقایسه نانوذرات (با دمای کار ۳۵۰°C) تهیه شده در این گزارش با نمونه تهیه شده به روش مایکروویو و سل-ژل در این پروژه مشاهده می شود که دمای کار به ترتیب به ۲۵۰°C و ۳۰۰°C کاهش یافته است. همچنین میزان حساسیت در نمونه ی ما به مراتب بیشتر از این گزارش می باشد.



شکل ۴-۲۰: نمودار حساسیت فریت روی در دمای کار متفاوت نسبت به ۱۰۰۰ ppm بخار متانول [۴۷].

تغییرات حساسیت برای دو حسگر K-MW و S-G در دماهای کار بهینه نسبت به غلظت های متفاوت بخار متانول در شکل ۴-۲۱ نشان داده می شود. همچنین پارامترهای بیشینه حساسیت و زمانهای پاسخ و بازگشت اندازه گیری شد که نتایج آن در جداول ۴-۲۰ و ۴-۲۱ آمده است.

¹ Zhang



شکل ۴-۲۱: پاسخ حسگرهای (الف) K-MW در دمای کار ۲۵۰°C و (ب) S-G در دمای کار ۳۰۰°C نسبت به غلظت های متفاوت بخار متانول.

مشاهده می شود که پاسخ با افزایش غلظت گاز افزایش می یابد و سپس تغییرات آرام تر می شود. در غلظت های کم، پوشش سطح حسگر با گاز کم است ولی با افزایش غلظت، واکنش های سطحی بیشتر شده که منجر به افزایش پاسخ خواهد شد تا زمانیکه کاملاً سطح از گاز اشباع شود. داده ها حاکی از آن است هر دو نمونه پاسخ خوبی نسبت به بخار متانول در دماهای بهینه کار از خود نشان می دهند. حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازگشت برای حسگر S-G نسبت به حسگر K-MW برای حسگری گاز متانول بهتر است که این می تواند ناشی از بالا تر بودن دمای بهینه کار و همچنین جذب بهتر مولکول های متانول در این دما باشد.

جدول ۴-۲۰: پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت بخار متانول در دمای بهینه کار 25°C مربوط به حسگر K-MW.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	ماکزیمم پاسخ (%)
۱۰۰۰	۵۵	۱۰	۳۸/۱۳
۱۳۷۵	۵۵	۷	۳۸/۴۱
۶۰۰۰	۱۰۰	۱۲	۳۸/۶۴
۱۱۴۵۰	۱۰۰	۲۰	۴۷/۸۸

جدول ۴-۲۱: پارامترهای اندازه گیری شده برای غلظت های متفاوت بخار متانول در دمای بهینه کار 30°C مربوط به حسگر S-G.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	ماکزیمم پاسخ (%)
۵۰۰	۳۰	۲/۵	۳۵/۲۰
۱۰۰۰	۳۵	۳	۴۵/۶۰
۲۰۰۰	۳۵	۴	۵۲/۹۰
۳۳۵۰	۳۵	۶	۵۶/۳۰
۴۴۵۰	۳۰	۸/۵	۶۴/۹

۴-۵-۴ گزینش گاز

همانطور که در فصل دوم توضیح داده شد، یکی از پارامترهای مهم در سنجش حسگرهای گازی، گزینش گاز در آن هاست به این معنا که قدرت تشخیص یک گاز در میان گازهای دیگر وجود داشته باشد. در واقع گزینندگی به صورت حساسیت حسگر به یک گاز نسبت به حساسیت آن به گاز دیگر تعریف می-شود. معادله (۴-۱۳) قدرت گزینش حسگر را برای یک گاز مورد مطالعه (a) نسبت به گاز دیگر را (b) در همان غلظت بیان می کند [۵۵].

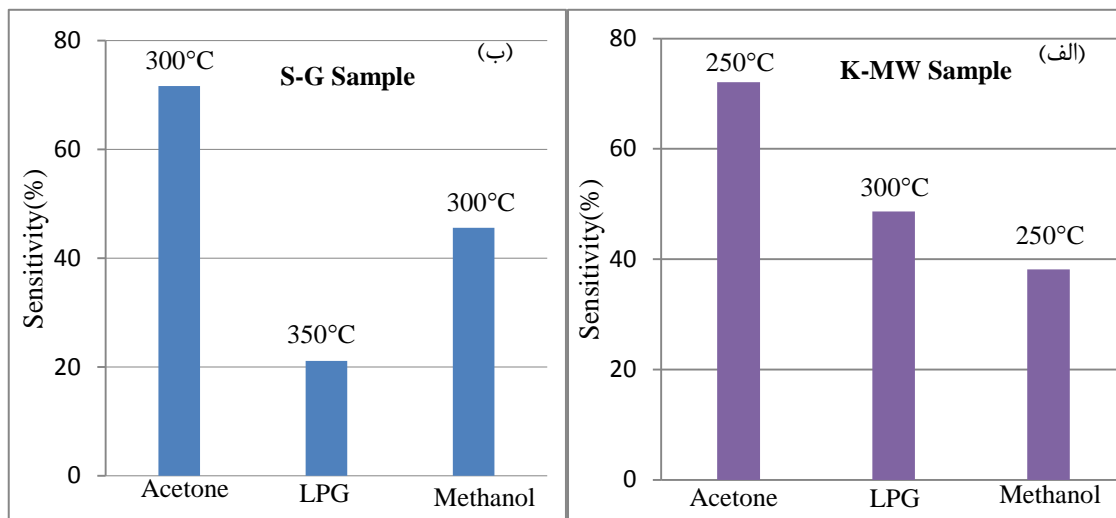
$$\text{Selectivity}_x = \left| \frac{X_{gas(a)} - X_{gas(b)}}{X_{gas(a)}} \right| \quad (13-4)$$

جدول ۴-۲۲ گزینش ۱۰۰۰ ppm گاز برای حسگرهای K-MW و S-G را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود گزینش گاز نیز با دما تغییر می‌کند. با توجه به جدول ۴-۲۲ می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) می‌تواند بخار استون را با قدرت تشخیص نسبتاً بالایی نسبت به LPG شناسایی کند که این یکی از نقاط قوت حسگر فریت نیکل-روی محسوب می‌شود.

جدول ۴-۲۲: گزینش استون نسبت به گاز مایع در دماهای مختلف برای حسگرهای K-MW و S-G.

حسگر S-G	حسگر K-MW	گزینش گاز استون نسبت به LPG
۱۰/۵۶	۰/۴۵	در دمای 200°C
۰/۶۴	۰/۷۳	در دمای 250°C
۰/۲۹	۰/۲۴	در دمای 300°C

در نهایت مقایسه ای از حساسیت دو حسگر را نسبت به ۱۰۰۰ ppm از گازهای مختلف در دماهای کار مناسب در شکل ۴-۱۹ مشاهده می‌کنید. همانطور که مشاهده می‌شود در هر دو نمونه حساسیت نسبت به بخار استون در مقایسه با گازهای دیگر بهتر است.



شکل ۴-۲۲: حساسیت حسگر نمونه (الف) K-MW (ب) S-G نسبت به ۱۰۰۰ ppm از گازهای متفاوت در دمای کار بهینه.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) با دو روش مایکروویو و سل-ژل خود احتراقی تهیه شدند. یکی از مهمترین دستاوردهای این پروژه استفاده از روش جدید مایکروویو برای رشد بود زیرا در این روش کاهش چشم گیری در مدت زمان تهیه ی نانوذرات داریم و همچنین به فرایندهای کلوخه سازی در دمای بالا نیاز نیست. با تهیه نمونه های با شرایط رشد متفاوت، شرایط رشد بهینه برای هر دو روش بدست آمد.

مناسب ترین شرایط رشد نانوذرات فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) به روش مایکروویو توان ۷۲۰ وات، زمان تابش امواج ریز ۳۳۰ ثانیه، دمای کلوخه سازی ۷۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان کلوخه سازی ۴ ساعت می باشد. همچنین شرایط مناسب رشد با روش سل-ژل خود احتراقی به این صورت است که محلول تهیه شده از نیتراتهای فلزی مورد نیاز و اوره به مدت ۱۸ ساعت در دمای اتاق قرار گیرد و ژل تشکیل شود سپس به منظور تهیه ی پودر ژل حاصل را در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت قرار داده و پودرهای بدست آمده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت بازپخت شود.

خواص ساختاری نمونه ها با استفاده از طیف های پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد. مشاهده شد که با بهبود و تغییرات شرایط رشد، نمونه های حاصل از هر دو روش دارای فاز خالص اسپینل مکعبی هستند. اندازه ذرات، ثابت های شبکه، چگالی تئوری، چگالی تجربی و تخلخل نمونه ها اندازه گیری شد. محاسبه تخلخل و مطالعه تصاویر FESEM نشان داد که نمونه سنتز شده با مایکروویو دارای تخلخل بیشتری است که این خاصیت در حسگری پارامتر مهمی می باشد.

خواص حسگری نانوذرات فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) با استفاده از دستگاه راکتور حسگر

گازی (GSR) بررسی شد. اندازه گیری ها برای سه گاز پر کاربرد LPG، استون و متانول انجام شد. پارامترهای مهم در حسگری از قبیل حساسیت، دمای بهینه کار، زمان پاسخ و زمان بازگشت برای نمونه های تهیه شده اندازه گیری شد. اندازه گیری ها نشان داد که دمای بهینه کار نانوذرات فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) که به روش میکروویو تهیه شدند برای سه گاز LPG، استون و متانول به ترتیب ۳۰۰، ۲۵۰ و ۲۵۰ درجه سانتی گراد می باشد. همچنین زمان پاسخ برای هر سه نوع گاز تست شده کمتر از ۱۰۰ ثانیه است. حساسیت، دمای بهینه کار، زمان پاسخ و زمان بازگشت برای نانوذرات فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) تهیه شده با روش سل-ژل نیز اندازه گیری شد. مشاهده شد دمای بهینه کار نانوذرات فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) که به روش سل-ژل تهیه شدند برای گازهای LPG، استون و متانول به ترتیب ۳۵۰، ۳۰۰ و ۳۰۰ درجه سانتی گراد می باشد. زمان پاسخ برای گازهای تست شده کمتر از ۵۰ ثانیه می باشد.

هر دو نمونه نانوذرات فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) حساسیت خوبی نسبت به سه گاز LPG، استون و متانول از خود نشان می دهند. حساسیت نمونه تهیه شده به روش میکروویو نسبت به گاز LPG و استون در مقایسه با نمونه تهیه شده با روش سل-ژل به مراتب بهتر است. اما در مورد گاز متانول برعکس می باشد.

با مقایسه میزان حساسیت دو نمونه نسبت به گازهای آزمایش شده در هر دو نمونه، مشاهده شد که حساسیت نمونه ها نسبت به بخار استون در مقایسه با گازهای دیگر بهتر است. می توان گفت که نمونه های تهیه شده در این پروژه کاندیدای مناسبی برای حسگری بخار استون می باشند.

چشم انداز آینده

در این پروژه به بررسی نانوساختارهای فریت نیکل-روی ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) و خواص حسگری آن ها پرداخته شد. در حین انجام تحقیقات، چندین زمینه برای تحقیق جذاب به نظر می‌رسد. امیدواریم برای محققانی که سعی در ادامه دادن این تحقیق را دارند این زمینه ها جالب توجه باشد:

- ۱- سنتز نانوساختارها با استفاده از روش میکروویو و مقایسه آن با روش‌های دیگر.
 - ۲- ساخت لایه نازک این مواد و بررسی خواص ساختاری و حسگری آن‌ها.
 - ۳- بررسی خواص حسگری نانوذرات و لایه نازک این فریت ها در حضور گازهای مختلف.
 - ۴- اصلاح این نانوساختارهای حسگر گازی با استفاده از مقادیر کم کبالت، منگنز، مس و آهن و همچنین استفاده از کاتالیزورهای فلزی مانند Au ، Pt و Pd می تواند حساسیت حسگرهای گازی نانوساختار را افزایش دهد.
 - ۵- بهینه سازی این حسگرها به خصوص با هدف پایداری طولانی مدت.
 - ۶- بررسی اثر PH بر روی خواص ساختاری و حسگری این نانوذرات.
- ملاحظات زیادی وجود دارد که می‌توانند عملکرد حسگرهای گازی مورد مطالعه در این پایان نامه را بهبود بخشند. تحقیقات بیشتری برای پایداری و تکرار پذیری سنتز نانوساختارها نیاز است تا روش های سنتز این نانوساختار برای تولید صنعتی و استفاده از آن‌ها رایج شود.

مراجع

- [۱]. B.D.Cullity, (1972)"**Introduction to magnetic materials**", Iste.,Addison-Wesely Co., pp. 160-185.
- [۲]. A. Goldman,(1987)," **Modem Ferrite Technology**", 2nd edition, Pittsburgh, USA, (ISBN 10: 0-387-29413-9).
- [۳]. E.D.Lacheirserie, D.Eignoux,and N.Schlenker(2005)"**Magnetism matrials and Applications**", vol.2.Boston,Springer science + business Media.Inc.
- [۴]. C. M. Sorensen, Edited by Kenneth J. Klabunde,(2002),"**Nanoscal materials Chemistry**", ch 6, John Wiley & Sons, Inc.
- [۵]. R. S. Tebble, (1972),"**Magnetic Materials**", University of Salford.
- [۶]. D.S. Mathew, and R.S. Juang, (2007),**Chemical Engineering Journal**, **129**, pp. 51–65.
- [۷] M. J. Iqbal,(2007), **Material science and Engineering B**, 45320, Pakistan,pp.140-147.
- [۸].R.W.Chan,P.Hassen,and E.J.Kerrmer, (1991), **Material science and Tech.** oxford. vol.11. pp.679-726.
- [۹]. M. Sertkol, Y. KÖseoğlu, A. Baykal, H.Kavas, A. Bozkurt, M.S. Toprak, (2009), **Journal of Alloys and Compounds**, 486,325-329.
- [۱۰].G.P. Joshi, N.S. Saxena, R. Mangal, A. Mishra, T.P. Sharma, (2003), **Bulletin of Materials Science** 26, 387–389.
- [۱۱] .T.J.Joncheray,**Two-Dimensional Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers at the air/water interfact and nanoparticles for drug detoxication applications**, univesity of florida,2006, chapter1.
- [۱۲] صلواتی نیاسری م، فرشته ز،(۱۳۸۸) "نانوشیمی (روشهای ساخت، بررسی خواص و کاربردها)" انتشارات علم و دانش.
- [۱۳].L.Shea, J.M.Kittrik, O.Lopez, **J.American Ceramic Society**,Vol. 79,No.12, 1996, pp.3257-3265.
- [۱۴] سیم چی ع،(۱۳۷۸) "آشنایی با نانوذرات(خواص، روشهای تولید و کاربرد)" انتشارات دانشگاه صنعتی شریف.
- [۱۵] . M. Faraji, Y. Yamini and M. Rezaee,(2010),**Journal of the Iranian Chemical Society**, Vol. 7, No. 1, pp. 1-37.
- [۱۶]. E. Casbeer, V. K. Sharma, X.Z. Li, (2012),**Separation and Purification Technology**

87, 1–14.

[17]. S. Mornet , S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, E. Duguet, (2006), **Progress in Solid State Chemistry** 34 , 237-247.

[18]. C.Sun, J. S.H. Lee, M.Zhang, (2008), **Advanced Drug Delivery Reviews** 60 , 1252–1265.

[19]. H. M. Reinl, M. Peller, M. Hagmann, P. Turner, R.D. Issels, M. Reiser, (2005), **Magnetic Resonance Imaging** 23, 1017–1020.

[20]. Wöllenstein, J. Plescher, G. Kuhner, G. Böttner, H. Niemeyer, D. Williams, (2002), **IEEE Sens. J.** 2, 403-408

[21]. D.James, S. M. Scott, Z. Ali, and W. T. O'Hare, **Microchim. Acta.** (2005), 149, 1–17.

[22]. N.N.Gedam, A.V.Kadu, P.R.Padole, A.B.Bodade, G.N.Chaudhari, **sensor & Transducers Journal.** Vol. 110, Issue 11 (2009), pp.86-95.

[23]. Mintang Liu, (2010), "**Synthesis of ZnO Nanowires and Applications as Gas Sensors**", A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research, University of Saskatchewan Saskatoon.

[24]. p. reichel, (2005), "**Development of a Chemichal gas Sensor System**" ph.d. thesis, Eberhard karls university of tubingen.

[25]. Sonali L. Darshane, S.S. Suryavanshi, I.S. Mulla, (2009), **Ceramics International** 35, 1793–1797.

[26]. S.Seal and S.S.Shukla,(2002), **Nano materials**,JOM, P.35-38.

[27]. Y.L.N. Murthy, I.V.K. Viswanath, T. K. Rao, R. singh, (2009), **Int. J. ChemTech. Research**, Vol.1, No.4, pp 1308-1311.

[28]. N. M. Deraz ,A. Alarifi, (2012), **Int. J. Electrochem. Sci.**, 7, 4585 – 4595.

[29]. D.O.Yener, H.Giesche, (2001), **J.Am. Ceram. Soc.**,84, 1987-95.

[30]. N. Rezlescu, N. Iftimie, E. Rezlescu, C. Doroftei, P.D. Popa, (2006), **Sens. Actuators B** 114, 427–432.

[31]. C.V. G. Reddy, S.V. Manorama, V.J. Rao, (1999), **Sens. and Actuators B** 55, 90–95.

[32]. R.B. Kamble, V.L. Mathe, (2008), **Sens. and Actuators B** 131, 205–209.

[33]. K. wan, S. Yoo, (1995), **Sens. and Actuators B**, No. 24-25, pp 478-477.

[34]. Milton ohring,(1002), "**the material science of thin films**", pp 249-305.

[35]. S.A. Seyyed Ebrahimi, J. Azadmanjiri, (2007), **J. Non-Crystalline Solids** 353, 802–

804.

[۳۶]. [http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM principle.html](http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM%20principle.html).

[۳۷]. A. Sutka, G. Mezinskis, A. Lasis, M. Stingaciu, (2012), **Sens. and Actuators B**, 171–172, 354–360.

[۳۸]. P.A. Shaikh, R.C.Kambale, A.V.Rao, Y.D.Kolekar, (2010), **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322, 718–726.

[۳۹]. J.Y. Patil, M.S. Khandekar, I.S. Mulla, S.S. Suryavanshi, (2012), **Current Applied Physics** 12, 319–324.

[۴۰]. Abdul Samee Fawzi, A.D. Sheikh, V.L. Mathe, (2010), **Journal of Alloys and Compounds** 502, 231–237.

[۴۱]. G. Nabiyouni, M. Jafari Fesharaki, M. Mozafari, J. Amighian, (2010), **CHIN. PHYS. LETT.**, Vol. 27, No. 12, 126401(61G).

[۴۲]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Acetone>.

[۴۳]. The Energy Report, (2006), "**Texas Comptroller of Public Accounts**", chapter 6, Liquid petroleum gas(LPG),.

[۴۴]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Methanol>.

[۴۵]. رحمانی م، (۱۳۸۳)، پایان نامه ارشد: "ساخت حسگرهای گازی اکسید-فلز و بررسی اثر ناخالصی ها در افزایش حساسیت آنها به گاز هیدروژن"، دانشکده فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد.

[۴۶]. توکلی ن، (۱۳۹۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "حسگر گازی بر پایه سیلیکون متخلخل"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۴۷]. G. Zhang, C. Li, F. Cheng, J. Chen, (2007), **Sens. and Actuators B** 120, 403–410.

[۴۸]. C. Mortimer, (1986), "**Chemistry**", Sixth Edition, Wads worth Publishing Company.

[۴۹]. R. B. Kamble, V.L. Mathe, **Sens. and Actuators B** 131 (2008) 205–209.

[۵۰]. A.V. Kadu, S.V. Jagtap, G.N. Chaudhari, (2009), **Current Applied Physics** 9, 1246–1251.

[۵۱]. C.S. Prajapati, P.P. Sahay, (2013), **Materials Science in Semiconductor Processing**, 16 200–210.

[۵۲]. A. Sutka. M. Stingaciu. G. Mezinskis. A. Lasis, (2012), **J. Material Science**,

47:2856–2863 DOI 10.1007/s10853-011-6115-2.

[۵۳]. J. Kanungo, M. Andersson, Z. Darmastuti, S. Basu, P.O. Käll, L. Ojamäe, A. L. Spetz, (2011), **Sens. and actuators B**, Chemical, (160), 1, 72-78.

[۵۴]. N.G. Pramod, S.N. Pandey, P.P. Sahay, (2012), **Ceramics International** 38, 4151–4158.

[۵۵]. برزگر م، (۱۳۹۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "مقایسه عملکرد حسگرهای گازی نانوساختار و حسگرهای لایه نازک اکسید-فلزی"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۵۶]. مهدی زاده رخی م، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "حسگر گازی مبتنی بر اکسیدهای فلزی" دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

Abstract

Gas sensors are devices that can be used to detect the presence of the certain gas. Nickel Ferrite(NiFe_2O_4) is an important metal oxide semiconductor which has been indicated good sensitivity. In the experiment work, Ni-Ferrite Nanostructures doped with Zn were prepared by Microwave and Sol-Gel Methods and their Nanostructures Morphology, structure and sensing properties were studied. In this methods metal nitrates and Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) are as starting materials. The structural properties of synthesized samples were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscopy(FESEM) and X-ray diffraction(XRD) and the results show the samples have a cubic spinel structure.

The sensing performance of the synthetic Zn-Ni Ferrite ($\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanostructures were investigated by three gases: LPG, Acetone and Methanol vaporand.

We first investigated the sensing performance of each samples at different working temperatures and the optimized working temperature were for each gases were found. Then the sensing performance of the samples were investigated at various concentrations at optimized temperatures.

It was found that the samples have a good selectivity and sensitivity to the acetone vapor compared to the Methanol vapour and LPG gas.

Keywords: Gas Sensors, Nanostructure, Nickel ferrite, Microwave, Sol-Gel.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Master of Science Thesis

Synthesis of Nickel Ferrite Nanostructures for Gas Sensing
applications

Yoones Zohrabi

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

Februry 2013