

## سنتر نانوذرات مرکب فریت نیکل - کادمیم اکسید به روش هم‌رسوبی و بررسی حساسیت آن نسبت به فرمالدئید

سعید نصوحیان<sup>۱</sup>، حمیدرضا ابراهیمی<sup>۲\*</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۳</sup>، غلامرضا امیری<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکترای مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات مهندسی پیشرفته، واحد شهر مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

۳- دانشیار، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

۴- استادیار، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

\*عهده‌دار مکاتبات: hebrahimi2010@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۰۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۱۲

**چکیده:** در این مطالعه نانوذرات مرکب  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{CdO}$  از طریق هم‌رسوبی تهیه گردید. دو متغیر روش سنتز به ترتیب، شیب دمایی رسیدن به دمای عملیات  $500^\circ\text{C}$  شامل  $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ ،  $35^\circ\text{C}/\text{sec}$  و  $60^\circ\text{C}/\text{sec}$  و فشار اکسیژن خالص به‌عنوان اتمسفر عملیات به مدت ۱ ساعت در  $0.5\text{ psi}$ ،  $1\text{ psi}$  و  $1/5\text{ psi}$  می‌باشد. به این ترتیب ۹ نمونه به دست می‌آید که در بین آن‌ها، نمونه با بهترین پاسخ حسگری به فرمالدئید، مورد مطالعه ساختاری قرار گرفت. برای بررسی ساختار این نانوذرات، از آزمایش‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف نشری فلئوئورسانس پرتو ایکس استفاده شده است. آزمون پراش پرتو ایکس، تشکیل فازهای فریت نیکل و اکسید کادمیم را تأیید می‌کند. آزمایش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری، نانو ساختار بودن فریت نیکل و اکسید کادمیم را تأیید می‌نماید. آزمایش طیف نشری فلئوئورسانس پرتو ایکس، نسبت فرمولی ارائه شده  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{CdO}$  را تأیید می‌کند. خاصیت حسگری  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{CdO}$  در برابر گاز فرمالدئید، در دمای  $50^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بررسی شد. برای آزمون حساسیت پذیری نانو حساسه‌ها از یک سیستم آزمایشگاهی با قابلیت کنترل دما و رطوبت با حجم ۵ لیتر بهره گرفته شد. این سیستم مجهز به یک گرم‌کن حساسه با کنترل دما برای گرم کردن حساسه‌ها می‌باشد. برای نانو حساسه با بهترین پاسخ به فرمالدئید، رابطه بین غلظت گاز (از  $10\text{ ppm}$  تا  $200\text{ ppm}$ ) و تغییر مقاومت نانو حساسه مورد بررسی قرار گرفته و به صورت خطی به دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذرات مرکب  $\text{CdO} - \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ، حساسیت‌پذیری، گاز فرمالدئید، عملیات.

### ۱- مقدمه

نانو حساسه وسیله کوچکی است که بر اساس برهم‌کنش شیمیایی با گاز مورد بررسی، اطلاعاتی را به صورت کمی یا کیفی به شکل سیگنالی قابل فهم نمایش می‌دهد. نانو حساسه‌ها ابزارهای مهمی است که می‌تواند نقش مهمی در کنترل کیفیت و کنترل سیستم‌های فرآیندهای مختلف در صنایع گوناگون ایفا کند.

معمولاً واکنش نانو حساسه گازی در دمای بالا بین  $150^\circ\text{C}$  تا  $600^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد، به همین دلیل برای این نوع نانو حساسه‌ها نیاز است برای بالا بردن راندمان، از داخل گرم شود تا دمای مورد نیاز واکنش با گاز تأمین گردد. برهم‌کنش گاز- حساسه در دمای نسبتاً پایین، مزیتی برای حسگر، به مانند اقتصادی بودن آن است. علاوه بر دما، عامل مؤثر دیگر نسبت سطح به حجم ذرات می‌باشد که چون نسبت عکس بین سطح و اندازه ذرات وجود دارد، نقش

اولیه با سرعت پایین، سبب کامل شدن واکنش تشکیل رسوب می‌گردد. عامل مؤثر دیگر در روش هم‌رسوبی، میزان pH محیط واکنش بوده که بر اندازه ذرات تأثیرگذار است. معمولاً فریت‌هایی که در pH با غلظت کم‌تر از ۱۰ تهیه می‌شود، ساختار آمورف پیدا کرده و در pH حدود ۱۲ علاوه بر کامل شدن بلورینگی، اندازه ذرات فریت نیز کاهش می‌یابد [۱۲-۱۴].

در مطالعه‌های متعددی حساسیت فریت‌های مختلفی برای گازهایی مانند هیدروژن، اتانل و استیلن بررسی شده است و معمولاً فریت‌های مختلف در دمایی مشخص در مجاورت یک گاز، تغییر مقاومت از خود نشان می‌دهد [۶ و ۸-۱۴]. هدف در این تحقیق، شناسایی سبکی از فرآیند عملیات نانو-ذرات سنتز شده است که به واسطه آن تغییرات مقاومت حساسه (نانوذرات مرکب  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CdO}$ ) در تقابل با گاز فرمالدئید در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد حداکثر باشد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- ساخت نانوحساسه‌های فریت نیکل - اکسید کادمیم

ساخت نانوحساسه‌ها به‌طور کلی شامل دو مرحله می‌باشد. در مرحله اول طرز تهیه نانو مواد تشکیل‌دهنده حساسه که باید نسبت به یک یا بیش از یک گاز حساس باشد مورد بررسی قرار می‌گیرد. در مرحله دوم باید بستری ساخته شود که آستانه تحمل دمایی آن تا  $600^\circ\text{C}$  باشد. همچنین، این بستر باید ساختار لازم جهت چسبندگی نانو مواد به خود را داشته و عایق الکتریکی باشد [۱۵-۱۸].

### ۲-۲- روش تهیه نانوذرات فریت‌های نیکل - اکسید کادمیم

برای تهیه نانوذرات مرکب فریت‌های نیکل - اکسید کادمیم ابتدا نمک آهن نیترات ۹ آبه در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه حل گردید. سپس نیکل نیترات ۶ آبه حل شده در آب مقطر دیونیزه قطره‌قطره به آن اضافه شد. در ادامه کادمیم نیترات ۲ آبه حل شده در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه قطره‌قطره به محلول به‌دست آمده اضافه گردید. در این مرحله نسبت مولی

نانوذرات در ساختار حساسه‌ها بسیار با اهمیت می‌باشد. بلورینه بودن یکنواخت و تخلیه کامل الکتریکی از دیگر مزایای حساسه‌های نانو ساختار می‌باشد [۱-۳].

نانوفریت‌ها در دستگاه‌های میکروویو، دستگاه‌های جذب الکترومغناطیس، ضبط مغناطیس با چگالی بالا و دستگاه‌های نوری-مغناطیسی به دلیل مقاومت بالا و نفوذپذیری مغناطیسی بالا و تلفات مغناطیسی کم کاربرد دارد [۴]. در دهه ۱۹۸۰ گوپل و همکاران<sup>۱</sup> برخی از ایده‌های تحریک‌کننده را برای پژوهش در توسعه سنسورهای شیمیایی ارائه نمودند [۵]. از نظر تاریخی آن‌چه باعث ظهور نانوتکنولوژی شد، کشف خاصیت نسبت سطح به حجم (A/V) بسیار بالای مواد با ساختار نانو بود [۵].

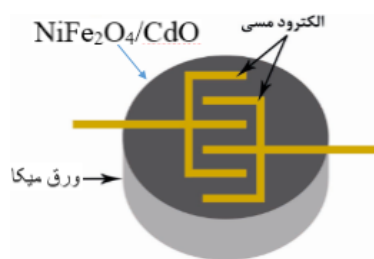
سنسورهای شیمیایی برای ردیابی غلظت‌های پایین گاز هدف استفاده می‌شود و اگر هزینه کم مدنظر باشد، سنسورهای نیمه‌هادی اکسید فلزی به کار می‌رود [۶]. سنسورهای گازی اکسید فلزی با سازوکار سنجش با استفاده از تغییرات دما جذاب بوده، زیرا در مقایسه با استفاده از حساسه فقط در یک دما، امکان استخراج مقادیر زیادی از اطلاعات را فراهم می‌آورد [۷].

خواص فیزیکی فریت‌ها به چندین عامل از جمله روش آماده‌سازی، فرآیند رسوب‌دهی، تعداد اجزاء تشکیل‌دهنده و افزودنی‌ها بستگی دارد [۸]. روش هم‌رسوبی جزء روش‌های شیمیایی کارآمد برای تهیه نانوذرات است و در آن از یک محلول، رسوب مناسب به دست می‌آید. در این روش مواد باهم ترکیب شده و به‌صورت محلول درمی‌آید و در آخر از یک ماده رسوب‌دهنده مثل سدیم هیدروکسید برای جداسازی رسوب استفاده می‌شود. سپس رسوب به‌دست آمده را تحت عملیات قرار داده تا پودر با ویژگی‌های موردنظر به دست آید [۹].

در روش هم‌رسوبی عواملی مانند زمان، دما و غلظت مؤثر بوده و اساس آن بر مبنای واکنش نمک‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی با باز می‌باشد [۱۰-۱۱].

از عوامل مؤثر دیگر در واکنش هم‌رسوبی، ترکیب و آهنگ اضافه کردن واکنش‌گرها بوده که بر روی اندازه ذرات اثر دارد. اضافه کردن باز (NaOH) به مخلوط نمک‌های محلول

مطابق شکل ۱ قرار داده شد به نحوی که باهم اتصال نداشته باشد.



شکل (۱): شماتیک بستر قرص حساسه‌های مورد استفاده.

بعد از این مرحله، ۰/۲ گرم از پودر مربوط به هر نمونه به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه پرس دستی و تحت فشار زیاد بر روی سطح هر قرص قرار گرفت تا پودرها کاملاً به سطح زیرلایه میکا بچسبند.

## ۲-۴- دستگاه آزمون حساسه

برای آزمون حساسه‌ها نیاز به یک محیط آزمایشگاهی قابل-کنترل می‌باشد که بتوان شرایط دمایی و رطوبتی مدنظر را ایجاد کرد تا پاسخ حساسه به گاز هدف با کم‌ترین میزان خطا حاصل گردد. به همین منظور دستگاهی جهت انجام این آزمایش‌ها طراحی و ساخته شد. از ویژگی‌های مهم این دستگاه می‌توان به قابلیت اندازه‌گیری هم‌زمان هفت عدد حسگر اشاره نمود. همچنین این دستگاه می‌تواند دمایی بین دمای محیط تا  $350^{\circ}\text{C}$  را بر روی حسگرها اعمال کند. ظرفیت مخزن این دستگاه چهار لیتر است و توانایی خواندن مقدار مقاومت حسگرها از  $0$  تا  $100\text{M}\Omega$  را دارد [۱۹-۲۳].

## ۲-۵- عملکرد دستگاه آزمون حساسه

در دستگاه آزمون حساسه شش جزء اصلی وجود دارد که به ترتیب عبارت از: کمپرسور هوای فشرده، مخزن گاز، محفظه حساسه‌ها، جعبه کنترل مرکزی، مبدل آنالوگ به دیجیتال و رایانه جهت نمایش و ذخیره نتایج است که در ادامه قسمت-های مختلف دستگاه به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

آهن: نیکل: کادمیم، به ترتیب، ۱:۲:۲ در نظر گرفته شد. بعد از ۳۰ دقیقه هم‌زدن، pH محلول نهایی به کمک محلول سدیم هیدروکسید ۸ مولار به ۱۲ رسید که در این مرحله نانوذرات به صورت رسوب قهوه‌ای‌رنگ از محلول خارج شد. رسوب حاصله پس از چندین بار شستشو با آب مقطر، به مدت ۴ ساعت در کوره در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت تا به‌طور کامل خشک شود. در نهایت برای اصلاح ساختار، پودرها به مدت ۱ ساعت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  عملیات گردید، ولیکن مطابق جدول (۱)، دو متغیر شیب دمایی گرم کردن نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و فشار اکسیژن برای اتمسفر عملیات، هر کدام با سه حالت در نظر گرفته شد و به این ترتیب ۹ نمونه تهیه گردید. به این ترتیب نانوذرات لازم جهت آزمایش حسگری برای مرحله بعد به دست آمد.

جدول (۱): ۹ نمونه حاصل از ۹ سیکل عملیات که متغیرهای آن شیب دمایی در سه مقدار ۱۰، ۳۵ و  $60^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  و اتمسفر اکسیژن (به صورت خالص) در سه فشار ۰/۵، ۱ و  $1/5\text{psi}$  می‌باشد. تمام نمونه‌ها پس از رسیدن به دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ، به مدت ۱ ساعت در همین دما عملیات گردید.

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

## ۲-۳- لایه نشانی پودرها (۹ نمونه) بر روی بستر

### عایق میکا

پودر حاصل از روش هم‌رسوبی که به ۹ قسمت تقسیم شده و هر کدام تحت سیکل عملیات خاص خود (طبق جدول ۱) قرار گرفته، بر روی قرص دایره‌ای از جنس ورق عایق میکا قرار داده شد. برای انجام این کار ۹ قرص دایره‌ای شکل از جنس ورق میکا به قطر ۱۴ میلی‌متر برش داده شد. سپس دو سری سیم مسی به شکل E مقابل هم روی این صفحه میکا

جهت بررسی خواص حسگری قرص‌های ساخته شده از نانو-ذرات، قرص‌ها در محفظه حساسه‌ها قرار داده شد که در فلوجارت شکل (۲) این محفظه، بین مخزن تزریق نمونه گاز و سیستم کنترل دما واقع است.

### ۳- نتایج و بحث

نحوه حسگری گاز به این صورت است که با در معرض قرار دادن گاز مورد نظر با حسگر، در دمای مورد مطالعه، واکنش شیمیایی در سطح حسگر رخ می‌دهد که متعاقب آن با جذب یا واجذب اکسیژن در لایه حساسه و متعاقب آن، با آزاد شدن الکترون آزاد یا حفرة، به ترتیب کاهش یا افزایش مقاومت حساسه اتفاق می‌افتد. ۹ نمونه پودر ابتدا تحت بررسی خواص حسگری واقع شد و مشخص گردید که متوسط تغییر مقاومت ۹ نمونه در مقایسه با دیگر فریت‌های معرفی شده به عنوان حسگر گاز توسط محققین مختلف، قابل قبول است. در ادامه، نمونه با حداکثر قابلیت حسگری، توسط روش‌های مختلف ارزیابی ساختار بررسی شد. به این منظور، ابتدا تشکیل نانوفریت و اکسید کادمیم با آزمایش پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. سپس به منظور تأیید تشکیل ذرات در مقیاس نانو از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده گردید. در ادامه برای بررسی شکل ظاهری ذرات از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد و در نهایت جهت تأیید نسبت مواد اصلی تشکیل دهنده پودر تهیه شده، آزمایش طیف نشری فلورسانس پرتو ایکس به کار رفت که در ادامه به تفسیر هر کدام از این آزمایش‌ها پرداخته خواهد شد.

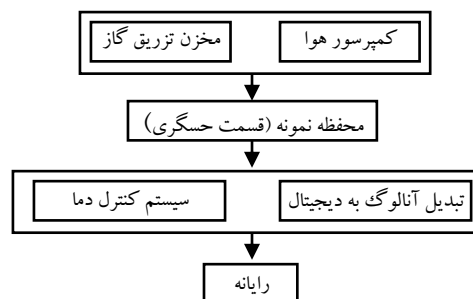
### ۳-۱- بررسی آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلف گاز فرمالدئید

در ابتدا ۹ نمونه نانوفریت نیکل - اکسید کادمیم در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  در مجاورت گاز فرمالدئید با غلظت  $100\text{ppm}$  قرار داده شد. مطابق شکل (۳) تمام نمونه‌ها در برهم کنش با گاز دچار تغییر مقاومت گردید، ولیکن در این بین نمونه‌های ۴ و ۳، به ترتیب دارای حداکثر و حداقل قدر مطلق تغییر مقاومت می‌باشد.

کمپرسور هوای فشرده به مخزن گاز متصل می‌باشد که وظیفه آن پاک‌سازی گاز از مخزن می‌باشد؛ به این صورت که با تولید هوای فشرده و تزریق آن به مخزن گاز، باعث خارج شدن گازهایی می‌شود که از مراحل قبل در مخزن باقی مانده است. وجود گازهای اضافه از مرحله قبل در مخزن، باعث می‌شود که نتایج غیر صحیحی از آزمایش ثبت شود و لازم است که مخزن قبل از شروع آزمایش جدید کاملاً پاک‌سازی شود.

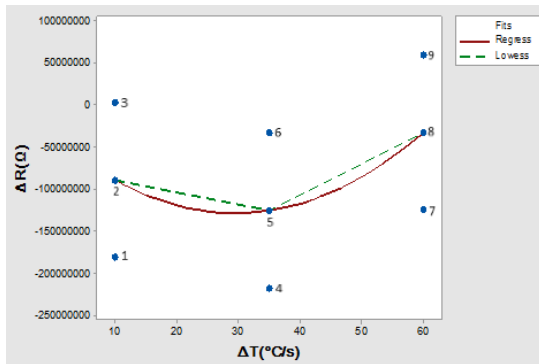
مخزن گاز، یک ظرف چهار لیتری است که در برابر عبور هوا و گاز غیر قابل نفوذ است و تنها با استفاده از دو شیر و یک سوپاپ، امکان ورود و خروج گاز در آن وجود دارد. با توجه به این که گاز مورد نیاز برای آزمایش حساسه‌ها مایع است، در این مخزن از یک گرم کن جهت تبخیر گاز استفاده شده است. زمانی که گاز مایع در مخزن وارد می‌شود، با توجه به این که هیچ راه نفوذی برای آن وجود ندارد، گرم‌کن گاز مایع را به حالت گازی در آورده و سپس با باز کردن شیر خروجی، گاز به طرف محفظه حساسه‌ها هدایت می‌شود. در محفظه حساسه‌ها، یک المنت قرار گرفته که می‌توان بین یک تا هفت عدد حساسه را بسته به نیاز بر روی آن نصب کرد تا به دمای مورد نظر برسد. هر حساسه به پایه تعیین شده برای آن در محفظه متصل می‌شود و هر کدام از این پایه‌ها به مبدل آنالوگ به دیجیتال متصل است.

در شکل ۲ فلوجارتی از تمام اجزای تشکیل دهنده سیستم آزمون خواص حسگری نانوفریت‌های نیکل - اکسید کادمیم قابل مشاهده است.

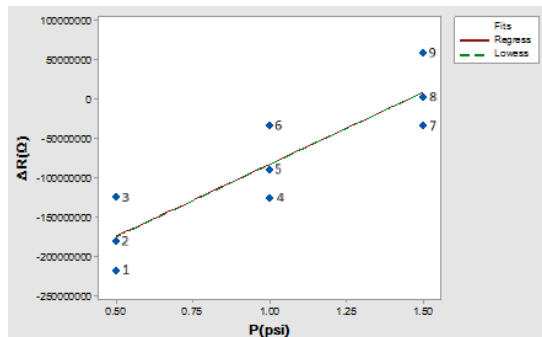


شکل (۲): ترتیب اجزای تشکیل دهنده سیستم مورد استفاده جهت بررسی خواص حسگری نانوفریت‌های نیکل - اکسید کادمیم.

شیب دمایی رسیدن به دمای عملیات، غیرخطی است. به‌علاوه، تنها در نمونه‌های شماره ۳ و ۹، میزان تغییر مقاومت مثبت بوده و در هفت نمونه دیگر مقدار تغییر مقاومت منفی است که مبین تأثیر قابل توجه سیکل‌های عملیات بر روی رفتار نانوذرات نیمه‌رسانا در بررسی حساسیت آن‌ها به گاز فرمالدئید می‌باشد و نانوذرات مرکب فریت‌های نیکل - اکسید کادمیم، با نشان دادن تغییر مقاومت مثبت و منفی، به ترتیب دارای رفتار نیمه‌رسانای نوع p و نوع n است.



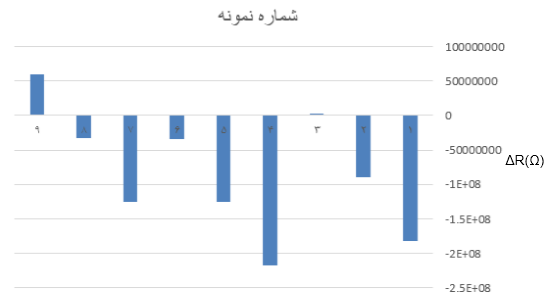
شکل (۵): نمودار پراکنندگی ارتباط تغییر مقاومت بر حسب شیب دمایی برای نمونه نانوذرات فریت‌نیکل - اکسید کادمیم.



شکل (۶): نمودار پراکنندگی ارتباط تغییر مقاومت بر حسب فشار اکسیژن برای نمونه ۹.

شکل (۶) نمودار پراکنندگی ارتباط تغییر مقاومت بر حسب فشار اکسیژن برای نمونه ۹ ارائه می‌دهد. از شکل‌های (۵) و (۶) مشخص می‌شود که حداکثر قدر مطلق تغییر فشار مربوط به نمونه شماره ۴ یعنی پودر عملیات شده با شیب دمایی و فشار به ترتیب  $35^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  و  $0.5\text{ psi}$  می‌باشد.

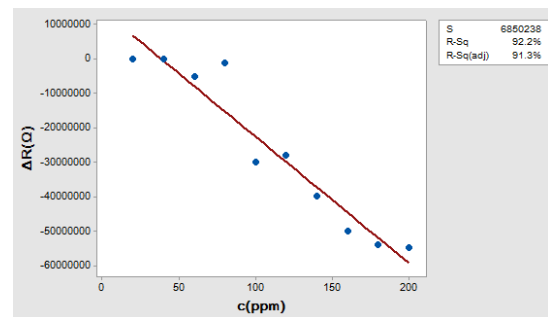
شکل (۷) متوسط دو نمودار قبلی است که در درجه اول مبین تأثیر عوامل متغیر عملیات پودرها بر حساسیت پذیری



شکل (۳): میزان تغییر مقاومت نمونه‌های فریت‌نیکل - اکسید کادمیم حاصل از سیکل‌های متفاوت عملیات، در برهم‌کنش با گاز فرمالدئید در دمای  $50^{\circ}\text{C}$ .

در ادامه، نمونه ۴ به علت برخورداری از حداکثر قدر مطلق تغییر مقاومت، به‌عنوان نمونه برتر انتخاب شده و در غلظت‌های ۲۰ تا  $200\text{ ppm}$  گاز فرمالدئید در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  مورد آزمایش حسگری قرار گرفت. مطابق شکل (۴) با افزایش غلظت فرمالدئید، واکنش حساسه نیز روبه افزایش گذاشته به طوری که تا حدود غلظت  $50\text{ ppm}$  تغییر مقاومتی رخ نداده، ولیکن در ادامه با افزایش غلظت فرمالدئید به صورت خطی تغییرات مقاومت رخ می‌دهد که علت آن فراوانی سایت‌های فعال حساسه است. رابطه ۱، ارتباط تغییرات غلظت (c) با تغییرات مقاومت ( $\Delta R$ ) را برای نمونه ۴ ارائه می‌دهد. (رابطه ۱):

$$\Delta R(\Omega) = 14133333 - 367576 c(\text{ppm})$$



شکل (۴): منحنی ارتباط تغییرات مقاومت با تغییرات غلظت فرمالدئید به دنبال برهم‌کنش نمونه ۴ با گاز.

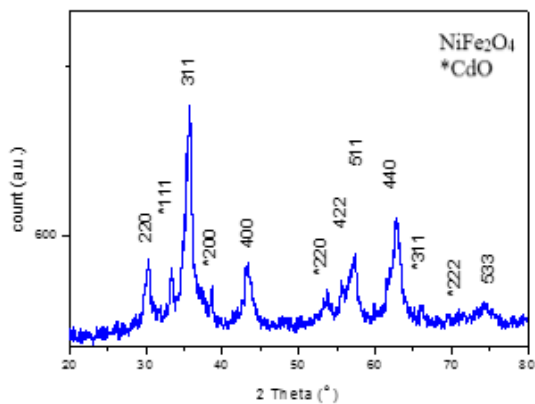
در شکل ۵، نمودار پراکنندگی تغییرات مقاومت (اهم) بر حسب تغییرات دمایی بر واحد زمان، برای نمونه ارائه شده است. مشاهده می‌شود که ارتباط پارامترهای تغییر مقاومت و

جدول (۱)، تحت آزمایش پراش پرتو ایکس، به کمک دستگاه XRD با مدل Philips CM120 قرار گرفت. برای نمونه ۴، تشکیل فازهای فریت نیکل و اکسید کادمیم تأیید شد. مطابق شکل (۹) پیک‌های به وجود آمده در مقایسه با کارت مرجع ۰۱-۱۱۰۹ و کارت مرجع ۰۱-۱۰۴۹ بیان‌گر تشکیل ساختار فاز اسپینلی فریت نیکل و ساختار مکعبی اکسید کادمیم است. از طرفی می‌توان اندازه نانوذرات فریت نیکل و اکسید کادمیم را توسط رابطه‌ی دبی - شرر (رابطه ۲) از روی بزرگ‌ترین پیک نمودار یعنی پیک مربوط به (۳۱۱) در شکل (۹) محاسبه نمود.

(رابطه ۲):

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

در این رابطه  $D$  متوسط اندازه بلور نانوذرات فریت،  $\lambda$  طول موج،  $\theta$  زاویه پراش و  $\beta$  پهنای پیک در نصف شدت حداکثر می‌باشد. به کمک رابطه، متوسط اندازه نانوذرات در این نمونه و ۸ نمونه دیگر  $24 \pm 5$  نانومتر محاسبه گردید.

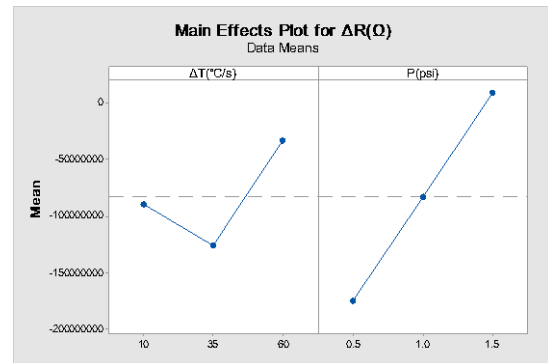


شکل (۹): نمودار پراش پرتو ایکس نمونه ۴.

### ۳-۳- نتایج طیف نشری فلئورسانس پرتو ایکس (XRF)

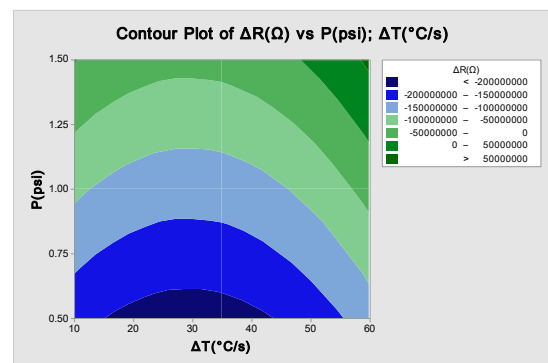
از روش طیف نشری فلئورسانس پرتو ایکس برای تجزیه و تحلیل لایه‌های سطحی استفاده می‌شود. این روش توانایی انجام آنالیز نیمه کمی نمونه‌ها به خصوص نمونه‌های معدنی را دارا است. در این مطالعه از دستگاه XRD با مدل Philips X-Pert Pro استفاده گردید.

نانوحساسه‌ها به فرمالدئید، در غلظت ۱۰۰ ppm و در دمای  $50^\circ\text{C}$  بوده و در درجه دوم نشان می‌دهد، شیب دمایی گرم نمودن پودرها از دمای محیط تا دمای عملیات ( $500^\circ\text{C}$ ) در مقایسه با فشار اکسیژن اتمسفر عملیات، تأثیر بیشتری در تغییر مقاومت حساسه دارد.



شکل (۷): ارتباط تغییرات مقاومت نمونه‌ها با دو متغیر فشار اکسیژن اتمسفر عملیات ( $P[\Omega]$ ) و شیب دمایی گرم شدن پودرها از دمای محیط تا دمای عملیات ( $\Delta T[^\circ\text{C}/\text{sec}]$ ).

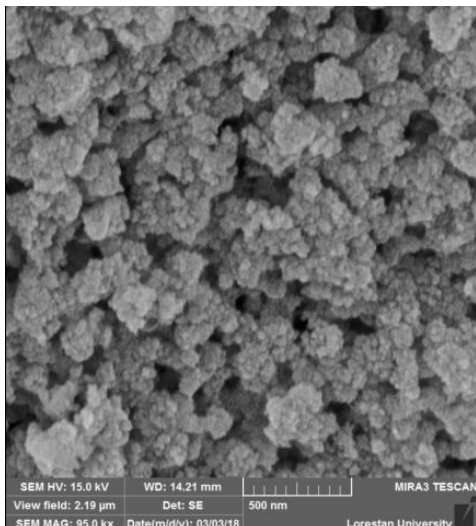
شکل (۸) نمودار محدوده مرئی تغییر مقاومت برحسب فشار اکسیژن و شیب دمایی، حاصل از نتایج مربوط به ۹ نمونه آزمایشی است که نتیجه اخیر را نیز تأیید می‌نماید.



شکل (۸): نمودار محدوده مرئی تغییر مقاومت برحسب فشار اکسیژن و شیب دمایی.

### ۳-۲- نتایج پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور بررسی تشکیل فاز ترکیب فریت نیکل و اکسید کادمیم حاصل از روش هم‌رسوبی، پودرهای تشکیل شده پس از عملیات در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت با شیب دمایی و فشار اکسیژن‌های متفاوت، مطابق



شکل (۱۱): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوذرات نمونه ۴.

#### ۴- نتیجه گیری

تشکیل نانوذرات فریت نیکل - اکسید کادمیم نمونه ۴ توسط آزمایش پراش پرتو ایکس مورد تأیید قرار گرفت. سپس جهت تأیید نسبت مواد اصلی تشکیل دهنده پودر تهیه شده، از آزمایش طیف نشری فلوئورسانس پرتو ایکس استفاده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه برتر نیز به وجود آمدن نانوذرات در مقیاس زیر  $50\text{ nm}$  را تأیید نمود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز شبه کروی بودن ذرات و غیر کلوخه‌ای بودن آن را تأیید می‌نماید. در مطالعات حساسیت پذیری مشخص شد که با بهینه‌سازی سیکل عملیات می‌توان حتی در دمای نسبتاً پایین  $50^\circ\text{C}$ ، حساسیت مناسبی برای نانوذرات فریت نیکل - اکسید کادمیم به دست آورد. مشخص شد که دو پارامتر متغیر سیکل عملیات، بر حساسیت پذیری مؤثر است و نیز تأثیر پارامتر شیب دمایی رسیدن به دمای عملیات بیشتر از تأثیر پارامتر فشار اکسیژن اتمسفر عملیات است. همچنین، شرایط بهینه عملیات که در آن حساسیت حداکثری نانوذرات فریت نیکل - اکسید کادمیم به گاز فرمالدئید به عنوان نیمه‌رسانای نوع n، در دمای  $50^\circ\text{C}$  به دست می‌آید عبارت از گرم کردن نمونه با شیب دمایی  $35^\circ\text{C}/\text{sec}$  تا دمای  $500^\circ\text{C}$  و باقی ماندن نمونه در همین دما به مدت ۱ ساعت تحت اتمسفر اکسیژن خالص با فشار تقریباً  $0/5\text{ psi}$  (نمونه ۴) می‌باشد. همچنین، ارتباط

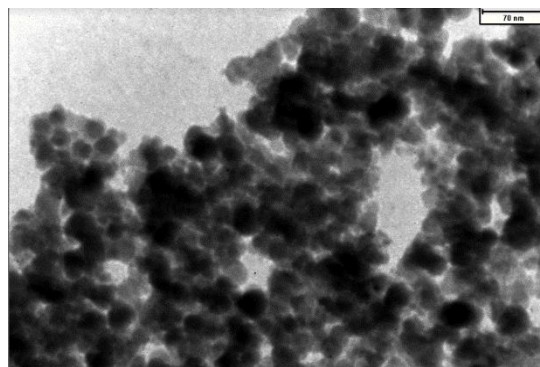
این آزمایش تأییدی بر اجزاء اصلی تشکیل دهنده ترکیب فریت نیکل - اکسید کادمیم می‌باشد. طبق جدول (۲) عوامل اصلی ترکیب یعنی نسبت اکسید عناصر آهن، نیکل و کادمیم با رابطه پیشنهادی  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{CdO}$  مطابقت می‌کند.

جدول (۲): نتایج طیف نشری فلوئورسانس پرتو ایکس نمونه ۴.

ردیف	درصد وزنی	ترکیب شیمیایی
۱	53.99	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
۲	27.04	NiO
۳	14.50	CdO

#### ۳-۴- نتایج آزمایش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

در شکل (۱۰) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه ۴ ارائه شده است که تشکیل نانوذرات با اندازه کم‌تر از  $50\text{ nm}$  را تأیید می‌کند. برای این منظور از دستگاه TEM با مدل Philips CM120 استفاده شد.



شکل (۱۰): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نانوذرات فریت نیکل - اکسید کادمیم نمونه ۴.

#### ۳-۵- آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در شکل (۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۴ حاصل از دستگاه SEM با مدل FESEM ساخت شرکت tescan جمهوری چک ارائه شده است. تصویر نشان می‌دهد که ذرات منفصل و شبه کروی است.

- [10] Y. Wang & J.T.W. Yeow, A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors. *Journal of Sensors*, p. 1-24. 2009
- [11] A. Sutka, et al., Gas sensing properties of Zn-doped p-type nickel ferrite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, No. 171-172: p. 354-360. 2012.
- [12] A. Sutka, et al., Effects of Co ion addition and annealing conditions on nickel ferrite gas response. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 192: p. 173-180. 2014.
- [13] P. Mielle, Managing dynamic thermal exchanges in commercial semiconducting gas sensors. *Sensors and Actuators*, Vol. 34: p. 533-538. 1996.
- [14] H. J. Kim & J. H. Lee, Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 192: p. 607-627. 2014.
- [15] G. Jimenez-Cadena, et al. "Gas sensors based on nanostructured materials." *Analyst* Vol. 132, No. 11, pp: 1083-1099. 2007.
- [16] Y. Shimizu & E. Makoto, Basic Aspects and Challenges of Semiconductor Gas Sensors. *MRS Bulletin*, Vol. 24, No. 6, pp: 18-24. 1999.
- [17] C. E. Simion & A. Tomescu-Stănoiu., Differences in the gas sensing properties readout with nand p-type mox materials. *IEEE*, p: 201-204. 2010.
- [18] م. محمودی و م. کاوانلویی، "بهبود ریزساختار و خواص مغناطیسی فریت‌های لیتیم تولید شده به روش حالت جامد بوسیله افزودنی نانوسیلیکا"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۳، ۱۹۹-۲۰۴، ۱۳۹۴.
- [19] R. C. Singh, M. P. Singh & H. S. Virk, Applications of Nanostructured Materials as Gas Sensors. *Solid State Phenomena*, Vol. 201, p: 131-158. 2013.
- [20] I. E. Gracheva, et al. "Investigations of nanocomposite magnetic materials based on the oxides of iron, nickel, cobalt and silicon dioxide." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 74, No. 5, pp: 656-663. 2013.
- [21] T. Sathitwitayakul, et al. "The gas sensing properties of some complex metal oxides prepared by self-propagating high-temperature solid state reaction (SHS) method." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 171-172: p. 354-360. 2012.
- غلظت گاز فرمالدئید با تغییر مقاومت برای نمونه ۴ (نمونه با حداکثر حساسیت) در دمای ۵۰°C به صورت رابطه ۱ است.
- ### ۵- مراجع
- [1] I. Polaert, S. Bastien, B. Legras, L. Estel & N. Braidy. "Dielectric and magnetic properties of NiFe2O4 at 2.45GHz and heating capacity for potential uses under microwaves", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, No. 731-739, pp. 731-739, 2015.
- [2] ع. حیدری مقدم، ح. یوزباشی زاده، و. دشتی زاد و ع. کفلو، "سنتر ترکیبی بین فلزی نانو ساختار  $Zr_3Co$  با خاصیت جذب بالا به روش آلیاژسازی مکانیکی"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۳، ص ۴۰-۲۵، پاییز ۱۳۹۴.
- [3] J.G. Webster, "Structural, magnetic and electric properties of multiferroic NiFe2O4-BaTiO3 composites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018.
- [4] J. Cai & D.C. Levy, Source Direction Detection based on Stationary Electronic Nose System. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Vol. 2: p. 717-721. 2008.
- [5] G. Korotcenkov, Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Vol. 1: Conventional Approaches. Springer Science & Business Media, 2013.
- [6] H. R. Ebrahimi, et al., Synthesis, characterization and gas sensitivity investigation of Ni0.5Zn0.5Fe2O4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 55-58. 2016.
- [7] M. Xiaomin, Recognition of Toxic Gases Emission in Power Plant Based on Artificial Neural Network. *Energy Procedia*, Vol. 17: p. 1578-1584. 2012.
- [8] S. Yunfen, et al., Study on Gas Sensor of Hybrid Organic Molecule and Sensitive Properties of Toxic Gas. *Energy Procedia*. Vol. 17: p. 1555-1562. 2012.
- [9] N. Bârsan, Transduction in Semiconducting Metal Oxide Based Gas Sensors - Implications of the Conduction Mechanism. *Procedia Engineering*. Vol. 25: p. 100-103. 2011.



## ۷- پی نوشت

[1] Gopel et al

[2] X-Ray Diffraction

[3] X-Ray Fluorescence Spectroscopy

[4] Transmission Electron Microscopy

[5] Scanning Electron Microscopy

temperature synthesis." *Materials Letters*, Vol. 75, pp: 36-38. 2012.

[22] L. A. Patil, et al., Nickel doped spray pyrolyzed nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films for LPG gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 176, p: 514-521. 2013.

[23] A. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD." *World Journal of Nano Science and Engineering*, Vol. 02, No. 03, pp: 154-160. 2012.

## Synthesis of Nickel Ferrite / Cadmium Oxide Compound Nanoparticles by Co-precipitation Method and Investigation its Sensitivity to Formaldehyde

Saeed Nosohiyani<sup>1</sup>, Hamid Reza Ebrahimi<sup>2\*</sup>, Amir Abbas Nourbakhsh<sup>3</sup>, Gholam Reza Amiri<sup>4</sup>

1-Ph.D. Student, Materials and Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Isfahan, Iran.

2-Associate Professor, Advanced Engineering Research Center, Majlesi Branch, Islamic Azad University, Majlesi, Isfahan, Iran.

3-Associate Professor, Department of Materials and Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Isfahan, Iran.

4-Assistant Professor, Department of Physics, Felavarjan Branch, Islamic Azad University, Felavarjan, Isfahan, Iran.

\* hebrahimi2010@gmail.com

---

### Abstract

In this study, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CdO compound nanoparticles were prepared through co-precipitation. The two variables of the synthesis method are, respectively, the temperature gradient reaching the temperature of the heat treatment of 500 °C at 10°C/sec, 35°C/sec and 60 °C/sec and the pure oxygen pressure as the heat treatment atmosphere for 0.5 hours, at 0.5 psi, 1 psi, and 1.5 psi. So, we found 9 samples, that the sample with the best sensitivity response to formaldehyde was characterized. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transition electron microscopy and X-ray fluorescence experiments were used to study the structure of these nanoparticles. X-ray diffraction experiment is confirmed formation of nickel ferrite and cadmium oxide phases. Scanning electron microscopy and transition electron microscopy experiments are confirmed nickel ferrite and cadmium oxide being nano-structure. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CdO formula ratio is confirmed by X-ray fluorescence experiment. The sensitivity property of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CdO nanoparticles for formaldehyde gas detection was studied at 50 °C. For testing the sensitivity of nanosensors, we used a laboratory 5 liters system with temperature and humidity control. This system equipped with a temperature control heater for heating sensors. Relationship between gas concentration (from 10 ppm to 200 ppm) and resistance change of nano sensor with the best response to formaldehyde was investigated, that this relationship was found linear.

**Keywords:** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CdO Compound Nano Particles, Sensitivity, Formaldehyde Gas, Heat Treatment.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Saeed Nosohiyani, Hamid Reza Ebrahimi, Amir Abbas Nourbakhsh, Gholam Reza Amiri, Synthesis of Nickel Ferrite / Cadmium Oxide Compound Nanoparticles by Co-precipitation Method and Investigation its Sensitivity to Formaldehyde, New Process in Material Engineering, 2020, 14(3), 51-60.