



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

حجت خدري^۱، احمد قلی‌زاده^{۱*}، عظیم ملک‌زاده^۲

۱- گروه فیزیک، دانشگاه علوم پایه دامغان، دامغان

۲- گروه شیمی، دانشگاه علوم پایه دامغان، دامغان

(دریافت مقاله: ۹۴/۳/۱۶، نسخه نهایی: ۹۴/۶/۳۰)

چکیده: در این پژوهش، نانو ذرات $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش پیش ماده سیترات و بازپخت در $200^\circ C$ و $400^\circ C$ تهیه شدند. ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها به روش پراش پودری پرتو X و طیف‌سنجی فروسرخ بررسی شدند. سرشتی‌یابی ساختاری نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار $X'Pert$ و نرم‌افزار $Fullprof$ شاهی بر تشکیل ساختار مکعبی بی‌حضور فاز ناخالصی است که با طیف‌های $FT-IR$ تأیید شده است. مقادیر اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها و پارامتر شبکه‌ای محاسبه شده، کمترین مقدار را برای نمونه بازپختی در دمای $200^\circ C$ نشان داد. گاف انرژی نواری نمونه‌ها نیز با استفاده از ضریب جذب برآورد شد. در شرایط واکنشی مشابه، نمونه‌ی باز پخت شده در دمای $200^\circ C$ بهترین عملکرد کاتالیستی را برای اکسایش منواکسید کربن و اتان به دلیل اندازه‌ی بلورک، کوچک‌تر نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فریت مس-روی؛ آلاینده‌های هوا؛ نانو کاتالیست؛ اکسایش CO ؛ C_2H_6 .

مقدمه

که به‌طور کلی مغناطیسی هستند و به‌راحتی می‌توان پس از پایان واکنش، آن‌ها را با استفاده از یک آهنربا بازیافت و بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری، مورد استفاده دوباره قرار داد. اخیراً مشاهده شده است که با افزایش جایشانی Sc در فریت نیکل - کبالت، درصد تبدیل استون، بنزن و پروپان افزایش می‌یابد [۱۵]. همچنین نانو ذرات فریت کبالت در اندازه‌های مختلف $4-10\text{ nm}$ در واکنش کاتالیزوری تبدیل CO به CO_2 مورد استفاده قرار گرفت و این نتیجه به دست آمد که نانوذرات فریت کوچک‌تر دارای سطح مؤثر ویژه بیشتر و ویژگی‌های کاتالیستی بهتر هستند [۱۶]. لو و چانگ [۱۷]، ویژگی کاتالیستی انواع فریت‌ها در تبدیل CO به CO_2 را بررسی کردند و نشان دادند که فریت مس ($Cu_xFe_{3-x}O_4$) دارای بالاترین درصد تبدیل است.

همچنین در این بررسی، بیشترین درصد تبدیل CO به ازای نسبت مس به آهن $\frac{x}{3-x} = \frac{1}{2.5}$ مشاهده شد. در میان

در سال‌های اخیر، نانو ذرات فریت اسپینل به دلیل ویژگی منحصربه‌فرد، موضوع پژوهش بسیاری از پژوهشگران و دانشمندان در زمینه‌ی فناوری نانو است. فریت‌های اسپینل دارای فرمول عمومی $[A^{2+}][B^{3+}]O_4$ هستند که در آن A کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی مانند Cu ، Mn ، Ni ، Zn و B ، یون سه‌ظرفیتی Fe است [۱-۶]. ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی فریت‌های اسپینل به اتم‌ها و توزیع آن‌ها در جایگاه‌های A و B اسپینل وابسته است [۷]. در این گروه، نانو ذرات فریت مس- روی ($Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) جزء مواد مغناطیسی نرم بسیار اهمیت دارند که در مقایسه با فریت-های اسپینلی دیگر، کاربردهای بیشتری دارند [۸-۱۴]. ویژگی نانو ذرات فریت مس- روی شبیه به رفتارهای مغناطیسی، کاتالیستی و حسگرهای گازی به شدت به نسبت مولی Cu و Zn و روش ساخت وابسته است [۹، ۱۲].

برتری بزرگ فریت‌ها برای هدف‌های کاتالیزوری این است

شبانه‌روز در کوره 80°C کاملاً خشک شد تا پیش‌ماده‌ی سیترات آماده شود. در این مرحله، کل پیش‌ماده‌ی سیترات به دست آمده به سه بخش مساوی تقسیم و هر یک جداگانه در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و 600°C در کوره‌ی الکتریکی به مدت سه ساعت در هوا بازپخت شدند.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پراش‌سنج Bruker AXS مدل Advanced D8 با تابش Cu-K α در گستره‌ی زاویه‌ای $2\theta = 20-80^{\circ}$ مجهز به منبع Cu-K α (kV) ۳۰ و 35 mA با طول‌موج $1.5404\text{ \AA}$ و با فیلتر نیکل در دمای اتاق ثبت شد. اطلاعات روی XRD با استفاده از بسته‌ی تجاری Xpert و نرم‌افزار Fullprof مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور بررسی ساختار و محاسبه‌ی میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها، از دو روش شرر و هالدر-واگنر (H-W) استفاده شد. درجه وارونگی با استفاده از روش XRD با محاسبه‌ی نسبت شدت-های I_{220} / I_{440} و نیز به روش بیناب سنجی فروسرخ بررسی شد، بیناب UV-Vis نمونه‌ها با استفاده از Analytikjena مدل Specrod 205، در گستره‌ی طول‌موج $200-1100\text{ nm}$ اندازه‌گیری شد. برای برآورد مقادیر شکاف انرژی از برون‌یابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $(h\nu)$ برای گذار مستقیم استفاده شد.

طیف فروسرخ نمونه‌ها با FT-IR پرکین-المر مدل RXI در گستره‌ی $200-2000\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. قرص هر نمونه به مقدار کافی به همراه پتاسیم برمید (KBr) با فشار ۱۰ تن با پرس تهیه شد.

به‌منظور آزمون کاتالیزورهای تهیه شده، از هوا به‌عنوان اکسنده همراه با گاز شبیه‌سازی شده آگروز در نسبت حجمی مشخص استفاده می‌شود. برای بررسی ویژگی کاتالیستی نمونه‌ها، از GC-2000، نرم‌افزارهای TGF¹-GC و Peak simple (برای محاسبه سطح زیر نمودار گازهای تبدیل شده) استفاده شد. برای آماده‌سازی کاتالیزور، پودر تهیه‌شده در هر سه دما، به مدت ۲۰ ثانیه و با استفاده قرص‌ساز IR در فشار ۱۰ نیوتن روی الک آزمایشگاهی در اندازه‌ی ۶۰-۱۰۰ مش (تعداد ذرات در واحد سطح) انجام شد. پس از تنظیم دبی گاز آگروز $40\text{ cm}^3/\text{min}$ ، جریان گازها در مسیر راکتور از روی بستری شامل ۲۰۰ میلی‌گرم کاتالیزور قرار داده شده روی پشم

ترکیب‌های گروه $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ نمونه‌ی $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ دارای بیشترین مغناطش اشباع و بهترین ویژگی کاتالیستی هستند [۱۸-۲۰]. در ساخت نانوذرات $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ معلوم شد که اندازه‌ی بلورک، ریخت‌شناسی و فازهای بلوری به شدت به روش ساخت وابسته‌اند [۱۹]. برای مثال، نتایج بررسی‌های کاتالیستی نانوذرات $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ تهیه شده به روش هم‌رسوبی، بیشترین درصد تبدیل را برای هر نمونه آنیلین نشان می‌دهد [۱۳].

فریت مس-روی تاکنون به روش‌های استاندارد حالت‌جامد [۹]، روش احتراق ماکروویو [۱۰]، پخت سرامیکی [۱۲]، هم-رسوبی [۱۳-۱۴]، فرایند گرمایی [۱۸]، سل-ژل خوداحتراقی [۵] و ... تولید شده است. پخت در دمای بالا اغلب برای ساخت نانوذرات فریت کپه‌ای از طریق واکنش حالت جامدی انجام می‌شود درحالی‌که برای کاربردهای کاتالیستی نیاز به روش‌های فرایند گرمایی یا پیش‌ماده سیترات است. در این پژوهش از روش پیش‌ماده سیترات برای ساخت نانو ذرات $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ استفاده شده است که به دلیل پخت در دمای پایین، تولید نانوذراتی با اندازه ریز دانه کوچکتر را امکان پذیر می‌سازد. پس از ساخت نمونه‌ها به روش پیش‌ماده‌ی سیترات، تأثیر دمای پخت در هوا بر ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و کاتالیستی آنها مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

مواد و روش‌ها

برای ساخت نانو ذرات $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ از روش پیش‌ماده سیترات استفاده شد. مواد اولیه شامل نمک‌های نیترات آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات روی $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ و نیترات مس $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ بر پایه‌ی عنصرسنجی مطلوب، توزین شدند. سپس هرکدام را به ترتیب در آب مقطر حل کرد، تا محلول نیترات‌ها به دست آید. پس از آن اسیدسیتریک با نسبت مولی، مشخص توزین شده و در آب مقطر حل کرده و به محلول نیترات‌ها اضافه شد. اسیدسیتریک به‌عنوان عامل تعلیقی [شناوری] به کار می‌رود. در این محلول مجموع مول یون‌های نیترات برابر با اسیدسیتریک، نسبت ۱:۱، است. محلول حاصل به مدت ۲۵ دقیقه در دمای اتاق به وسیله یک همزن مغناطیسی، هم زده شد تا کاملاً حل شود و ژل شفاف قهوه‌ای رنگی به دست آید. ژل حاصل به مدت ۲

تأیید می‌کند که با مقادیر ثبت‌شده در کارتهای استاندارد $JCPDS^4$ به شماره-ی ۲۳۹۹-۷۴ همخوانی دارد. پارامترهای شبکه‌ای یاخته یک‌ه‌ی از بررسی الگوهای پراش پرتو X با استفاده از نرم‌افزار *Fullprof* (شکل ۱ را ببینید) بدست آمده است. همچنین با افزایش دما، شدت قله‌های پراش پرتو X نمونه‌ها بیشتر و پهنای آن‌ها کمتر شده است. چنانکه در طیف پراش نمونه‌ها دیده می‌شود، شدیدترین قله مربوط به پراش از صفحه‌ی (۳۱۱) است که در تمام پژوهش‌های دیگر یاد شده در بالا برای فریت‌های دارای ساختار اسپینل مکعبی نیز تأیید شده است.

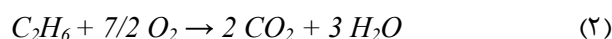
در اینجا از مقایسه‌ای که با استفاده از میانگین اندازه‌ی بلورک‌های نانو ذرات $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به‌دست‌آمده از دو روش شر و هالدر-واگنر گزارش شده است. در هر دو روش، مقادیر β_{hkl} (پهنای کامل در نصف بیشینه‌ی $(FWHM)$ قله-های پراش) و θ از نتایج به‌دست‌آمده از روش ریت ولد با استفاده از برنامه *Fullprof* مشخص‌شده‌اند. همچنین مقادیر d_{hkl} (فاصله‌ی بین صفحات مجاور با شاخص میلر (hkl)) از معادله‌ی براگ $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ با $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$ محاسبه شده است.

اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از فرمول شر:

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} = \beta_c \quad (3)$$

محاسبه‌ی شد که معادله‌ی پهن‌شدگی الگوی XRD وابسته به اندازه‌ی بلورک را نشان می‌دهد. در اینجا β_{hkl} پهنای کامل در نیم شدت بیشینه‌ی $(FWHM)$ شدیدترین قله‌های مشخص شده روی شکل ۱، K ثابت شر برابر با ۰.۹۴، D اندازه‌ی بلورک، $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$ طول‌موج پرتو ایکس و θ زاویه‌ی براگ شدیدترین قله‌های مشخص شده روی شکل ۱ برای نانوذرات $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ است. شکل ۲ محاسبه‌ی اندازه بلورک نمونه دمای $400^\circ C$ به روش شر را نشان می‌دهد. در این روش، رسم مقادیر $\cos\theta$ (محور Y) برحسب β_{hkl} (محور X) نمونه‌ها یک خط مستقیم است چنانکه که در شکل ۲ دیده می‌شود، شیب برازش خطی داده‌ها، اندازه بلورک (D) را به ما می‌دهد. در این روش، افزایش پهنای قله به علت کاهش اندازه-ی بلورک است.

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



برای شناسایی فراورده‌ها از کروماتوگرافی گازی استفاده شد. سیستم آنالیز مورد استفاده در این کار پژوهشی از گاز کروماتوگراف گازی مدل $GC-2000$ شرکت صنایع طیف‌گستر مجهز به متانایزر^۲ استفاده شد. این دستگاه شامل ستونی از فولاد زنگ نزن به طول ۴ متر، پر شده با فاز ثابت *Porapack-Q* است که دانه‌های پلیمری حفره‌دار است که جذب و دفع گازها روی آن انجام شود. آشکارساز مورد استفاده از نوع FID^3 بوده است. از آن‌جاکه این شناساگر برای شناسایی هیدروکربن-هاست، برای شناسایی گازهای CO و CO_2 از کاتالیزور متانایزر استفاده شد. این کاتالیزور در $390^\circ C$ ، CO و CO_2 را به متان تبدیل می‌کند. این واکنش‌ها با گاز هیدروژن انجام می‌شود. لذا گاز هیدروژن به‌عنوان گاز حامل استفاده شد، و خروجی ستون وارد متانایزر و سپس با آشکارساز یونیده کننده شعله‌ای شناسایی شد.

بنابراین فعالیت کاتالیزوری، درصد تبدیل گاز منواکسیدکربن و اتان از دمای محیط با افزایش دما تا اکسایش کامل گازهای اگزوز مدل CO و اتان (C_2H_6) با استفاده از آنالیز محصولات، بررسی شدند.

نتایج و بحث

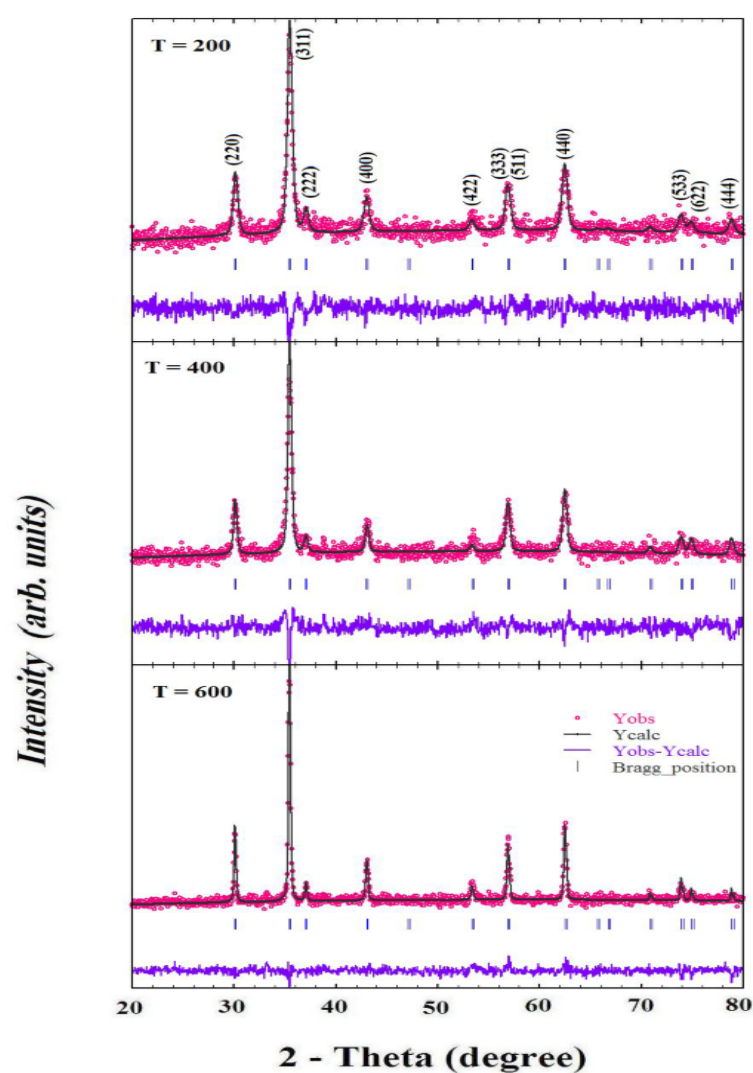
بررسی ویژگی ساختاری

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

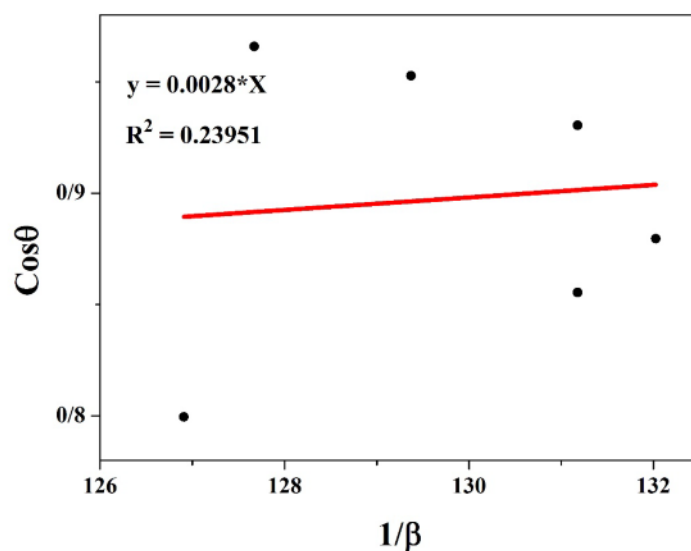
2- Methanizer

3- Flammable Ionization Detector

4- Joint Committee Powder Diffraction Standard



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



شکل ۲ محاسبه اندازه بلورک نمونه بازپخت شده در دمای $400^{\circ}C$ به روش شرر.

$I_{۲۲} / I_{۴۴}$ و پارامتر شبکه‌ای a در جدول ۱ آمده است. افزایش دمای پخت علاوه بر کاهش پهنای قله های پراشی (افزایش اندازه‌ی بلورک و در نتیجه کاهش میکرو کرنش شبکه-ای)، سبب حرکت مکان قله‌ها به سمت زاویه‌های بیشتر (کاهش ثابت شبکه و حجم) می‌شود. اندازه‌ی بلورک به‌دست آمده به روش هالدر-واگنر دقیق‌تر از روش شرر است، زیرا نقاط برازش شده در این روش به خط برازش نزدیک‌تر هستند. میانگین بلورک نمونه‌های بازپخت شده در دمای بالاتر، محاسبه شده به روش هالدر-واگنر، بزرگ‌تر از مقادیر بدست آمده از نمونه‌های بازپخت شده در دمای پایین‌تر است. میکروکرنش با پهنای قله رابطه‌ی مستقیم و با اندازه بلورک رابطه معکوس دارد. در اینجا افزایش بلورینگی (اندازه‌ی بلورک) در اثر افزایش دمای بازپخت می‌تواند ناشی از کاهش سهم میکروکرنش شبکه‌ای باشد. در مورد ذرات کوچکتر نسبت سطح به حجم بزرگ موجب کرنش‌ها و واپیچش‌هایی در ساختار نزدیک به سطح می‌کند.

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

فرمول شرر برای تعیین اندازه‌ی بلورک از توزیع خطی گاوسی استفاده می‌کند. انتظار می‌رود که فرمول شرر برای اندازه‌ی بلورک‌های بزرگتر از ۱۰ نانومتر معتبر باشد.

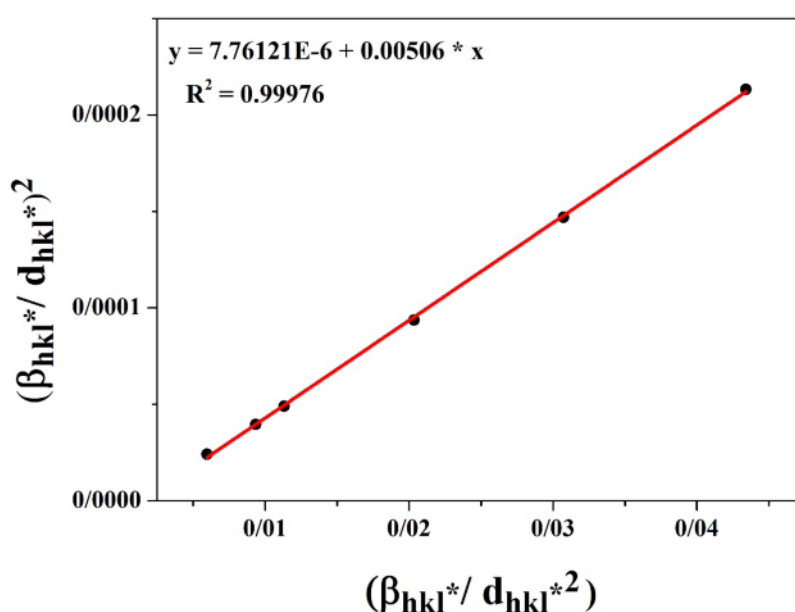
اطلاعات میکروکرنش (ϵ) و اندازه‌ی بلورک (D) از β_{hkl} و d_{hkl} با استفاده از روش هالدر-واگنر ($H-W$) به دست آمده است. روش $H-W$ تقریب زیر را ارائه می‌دهد [۲۱]:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \beta_{hkl} + \beta_G^2 \quad (۴)$$

که β_L و β_G به ترتیب عبارتند از مؤلفه‌های لورنتس و گاوسی. در روش $H-W$ ، اندازه‌ی بلورک و میکروکرنش به ترتیب با استفاده از توابع لورنتسی و گاوسی، شرح داده شده‌اند [۲۲]. فرمول ارائه شده برای روش $H-W$ به‌صورت زیر است:

$$(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2 = (1/D)(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^{*2}) + (\epsilon/2)^2 \quad (۵)$$

که در آن $d_{hkl}^* = 2\sin\theta/\lambda$ و $\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl}\cos\theta/\lambda$ در این روش رسم نمودار $(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2$ (محور Y) بر حسب $(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^{*2})$ (محور X) مربوط به شدیدترین قله‌های مشخص شده روی شکل ۱ یک خط راست با شیب مثبت و عرض از مبدأ غیر صفر است که برای $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ بازپخت شده در دمای $400^\circ C$ در شکل ۳ نشان داده شد. اندازه‌ی بلورک (D) از وارون کردن شیب برازش خطی و میکروکرنش از ریشه‌ی عرض از مبدأ به دست آمده است. اندازه‌ی بلورک محاسبه شده به دو روش شرر و هالدر-واگنر، میکروکرنش محاسبه شده به روش هالدر-واگنر، نسبت



شکل ۳ محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک نمونه‌ی بازپخت شده در دمای $400^\circ C$ به روش $H-W$.

فرایند رخ دهنده طی گرمادهی، افزایش بلورینگی است که با کاهش میکروکرنش و تغییرات وارونگی همراه است.

تصاویر SEM و TEM

تصاویر SEM و TEM کاتالیست بازپختی در دمای 200°C در شکل ۴ نشان داده شده اند. تصویر SEM نشان می‌دهد که ساختار آن متخلخل است. افزایش پارامتر تخلخل، افزایش فعالیت کاتالیزور را به همراه دارد.

تصویر TEM تشکیل نانو کاتالیزور با ابعاد (d) کمتر از ۱۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. نمودار توزیع اندازه ذرات این کاتالیزور رسم شد و میانگین اندازه ذره (d_{TEM}) برای این کاتالیست با استفاده از برازش توزیع اندازه ذرات با تابع توزیع لگاریتم نرمال:

$$P(d) = \frac{1}{d\sigma_d\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma_d^2} \ln^2\left(\frac{d}{d_{TEM}}\right)\right\} \quad (4)$$

مقدار ۲۰ نانومتر به دست آمد. اندازه ذره به دست آمده از این روش بزرگتر از داده‌های حاصل از پراش پرتو ایکس است که می‌تواند ناشی از شکل‌های مختلف نانوذرات (به صورت کروی و یا چند وجهی) است.

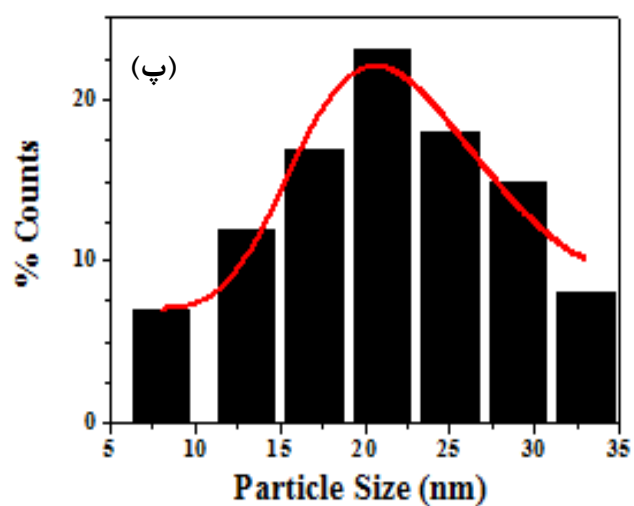
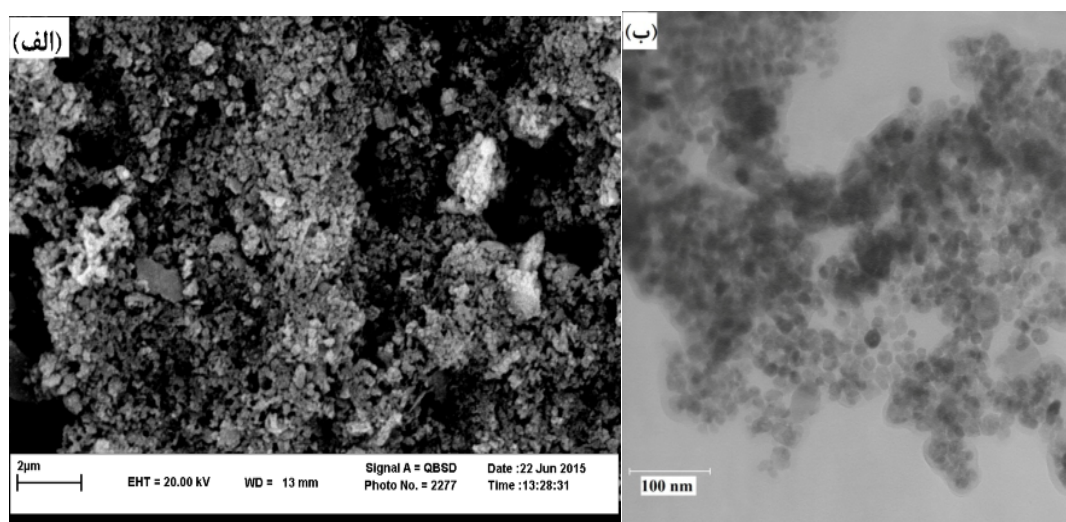
بررسی طیف فرو سرخ

طیف فرو سرخ نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر مدهای نوسانی فرو سرخ برای نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده اند. با توجه به نظریه‌ی گروه، اسپینل مکعبی بهنجار و وارون، باید چهار نوار فرو سرخ به نمایندگی از ν_1 ، ν_2 ، ν_3 و ν_4 داشته باشد.

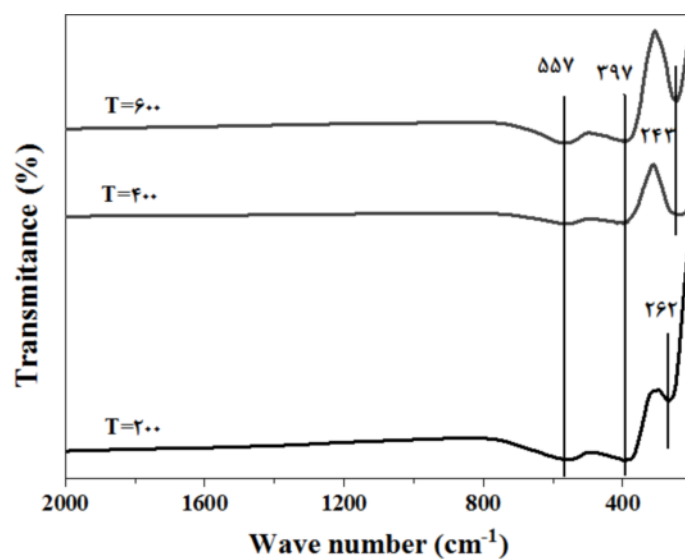
همچنین بنا بر گزارش‌های قبلی، افزایش وارونگی به سبب بازتوزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های A و B در کاهش پارامتر شبکه‌ای و پارامتر مکانی اکسیژن، ساختار اسپینل تأثیر دارد [۲۵، ۲۴]. به سبب انتقال کسری از یون‌های Zn^{2+} به جایگاه‌های هشت‌وجهی B و در نتیجه فشار به یون‌های Fe^{3+} واقع در جایگاه‌های هشت‌وجهی B و انتقال آنها به جایگاه‌های چهاروجهی A ، افزایش وارونگی برخلاف اولویت‌های شیمیایی نتیجه می‌شود [۲۵]. از آنجا که یون‌های Fe^{3+} با شعاع یونی کوچکتر ($0.64 \text{ \AA}$)، جایگاه‌های هشت‌وجهی یون‌های دوظرفیتی بزرگتر ($0.83 \text{ \AA}$) Zn^{2+} را اشغال می‌کنند در نتیجه کاهش پارامتر شبکه‌ای به دلیل افزایش درجه‌ی وارونگی، انتظار می‌رود [۱۱]. همچنین بنابر گزارش‌های قبلی، کاهش نسبت I_{220} / I_{440} نمونه بازپختی در دمای 400°C سبب افزایش وارونگی این نمونه بازپختی در دمای 200°C و افزایش نسبت I_{220} / I_{440} نمونه بازپختی در دمای 600°C سبب کاهش وارونگی نسبت به نمونه بازپختی در دمای 400°C می‌شود [۲۴]. باید توجه داشت که تأثیر جایگاه‌های هشت‌وجهی در ثابت شبکه $\sqrt{3}$ برابر جایگاه‌های چهاروجهی است [۲۶]. بنابراین، داده‌های جدول ۱ برای کاتالیست‌های مورد بررسی نشان می‌دهند که طی افزایش دما تا 400°C ، افزایش وارونگی سبب کاهش پارامتر شبکه‌ای می‌شود. در ادامه با افزایش دما تا 600°C ، با وجود کاهش جزئی وارونگی و برگشت تعداد کمی از یون‌های Fe^{3+} و Zn^{2+} به ترتیب به جایگاه‌های B و A ، حجم کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از فرایند تغییر همزمان دو جایگاه A و B باشد [۲۶]. از بحث بالا می‌توان نتیجه گرفت که

جدول ۱ اطلاعات ساختاری و اندازه‌ی بلورک نمونه‌ها.

نانو کاتالیست	دما ($^{\circ}\text{C}$)	اندازه بلورک (نانومتر)		میکروکرنش $\varepsilon_{H-W} \times 10^{-3}$	I_{220} / I_{440}	ثابت شبکه a ($\text{\AA}$)
		D_{Sch}	D_{H-W}			
$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	۲۰۰	۱۵٫۵۱	۱۴٫۶۴	۸٫۰۳	۰٫۸۶	۸٫۴۰۸
	۴۰۰	۵۱٫۷	۱۹٫۷۶	۵٫۵۷	۰٫۷۶	۸٫۴۰۷
	۶۰۰	۸۸٫۲	۳۳٫۰۰	۴٫۵۳	۰٫۹۷	۸٫۴۰۴



شکل ۴ تصاویر (الف) SEM و (ب) TEM و (پ) توزیع لگاریتم نرمال ذرات به همراه برازش آن برای نمونه بازپختی در دمای 200°C .



شکل ۵ الگوی طیف‌سنجی فروسرخ نمونه‌ها.

جدول ۲ مقادیر مدهای نوسانی فروسرخ نمونه‌ها.

نمونه	دما °C	بسامدها		
		ν_1	ν_2	ν_4
$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	۲۰۰	۵۵۷	۴۰۱	۲۶۶
	۴۰۰	۵۶۶	۴۰۰	۲۳۵
	۶۰۰	۵۶۳	۳۹۷	۲۴۶

$Fe^{2+}-O^{2-}$ جایگاه هشت‌وجهی نسبت داده می‌شود [۱۱]. افزایش شدت این بسامد با افزایش دما نشان‌دهنده‌ی افزایش مقدار Fe^{2+} است.

بررسی ویژگی اپتیکی

جذب اپتیکی یکی از ابزارهای مناسب برای فهم شکاف نواری مواد اپتیکی است. شکاف نوری نمونه‌ها با استفاده از مقادیر درآشامی (A) از طیف درآشامی آن‌ها و محاسبه‌ی ضریب درآشامی (α)، با استفاده از رابطه (۵) و سپس جای نشاندن آن در رابطه‌ی تاوک (۶) برای نیم‌رساناهای با شکاف مستقیم و غیر مستقیم و برون‌یابی بخش خطی منحنی رسم شده بر حسب انرژی فوتون فرودی بدست می‌آید [۲۸].

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (5)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

که در آن $t = 1 \text{ cm}$ معادل ضخامت سلول مورد استفاده، A درآشامی است که از روی طیف درآشامی اپتیکی به‌دست می‌آید و $h\nu$ انرژی فوتون فرودی است. با استفاده از برون‌یابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ (شکل ۶ را ببینید)، شکاف نواری نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و 600°C به ترتیب مقادیر ۱٫۴۵، ۱٫۲۷ و ۱٫۱۸ eV به‌دست آمده است. میزان خطا در روش تاوک برای اندازه‌گیری مقادیر شکاف انرژی این نمونه‌ها تقریباً ۰٫۰۵ eV است که باید در نظر گرفته شود. اثر کاهش اندازه‌ی نانوذرات سبب افزایش شکاف نواری شده است که این اثر حبس کوانتومی است. با کاهش اندازه‌ی بلورک، تعداد اتم‌های داخل بلورک زیاد می‌شوند که منجر به کاهش چگالی ترازها، نازک‌تر شدن نوارها و در نتیجه باعث فاصله گرفتن بیشتر نوارهای ظرفیت و رسانش از هم می‌شود. این اثر یک پدیده‌ی کوانتومی است. در مقالات،

بنا بر گزارش، که سه نوار فروسرخ، اولی وابسته به سیستم چهاروجهی و هشت‌وجهی، چهارمی وابسته به ارتعاش‌های شبکه است. بسامدهای ν_1 حدود 570 cm^{-1} و ν_2 در گستره بسامد $393-397 \text{ cm}^{-1}$ وابسته به ارتعاشات یون‌های آهن به ترتیب در دو جایگاه چهاروجهی و هشت‌وجهی قرار دارند [۲۷]. سومین بسامد ν_3 در گستره‌ی $285-339 \text{ cm}^{-1}$ وابسته به ارتعاشات یون‌های فلزی دو ظرفیتی جایگاه هشت‌وجهی و جایگاه‌های اکسیژن است. در نهایت، بسامد ارتعاشی شبکه، ν_4 در گستره بسامد $208-270 \text{ cm}^{-1}$ است [۲۷]. نتایج حضور سه بسامد ν_1 ، ν_2 و ν_4 به ترتیب در پیرامون بسامدهای ۵۶۰، ۴۰۰ و 250 cm^{-1} در طیف فروسرخ نمونه‌ها، تأییدی بر تشکیل ساختار اسپینل نمونه‌هاست. مقادیر مشاهده شده‌ی بسامد ν_1 و ν_2 برای فریت مس-روی دارای ساختار اسپینل مکعبی در مقالات دیگر نیز تأیید شده است [۵ و ۱۱]. پهن شدگی بیشتر این دو نوار حاکی از افزایش وارونگیست. بسامد ν_3 در 380 cm^{-1} مؤلفه‌های اپتیکی KBr استفاده شده در اندازه‌گیری، پنهان شده است. هیچ نوار جذبی که نشان‌دهنده‌ی حضور ناخالصی در ساختار پودری نمونه‌ها باشد در طیف فروسرخ بدست آمده مشاهده نشده است.

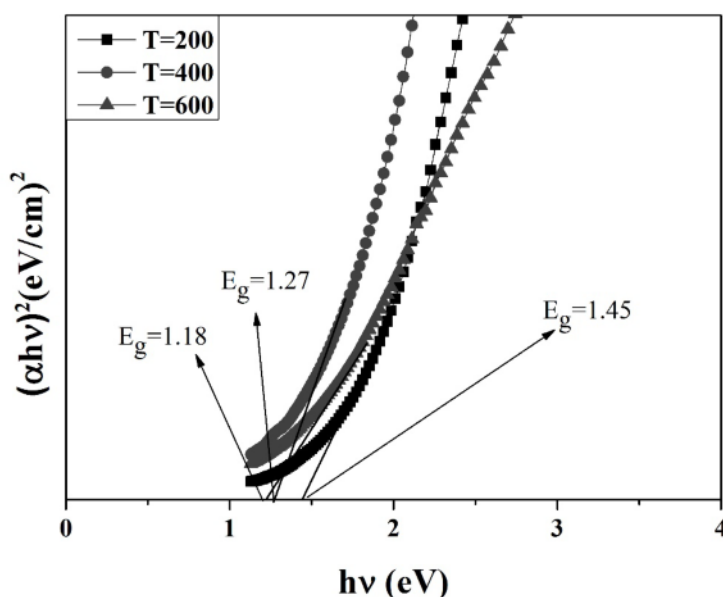
با استفاده از نتایج ساختاری، افزایش وارونگی با افزایش دما می‌تواند دلیل افزایش بسامد ν_1 وابسته به ارتعاش‌های یون‌های آهن در جایگاه چهاروجهی و کاهش بسامد ν_2 وابسته به ارتعاش‌های یون‌های آهن در جایگاه هشت‌وجهی باشد [۲۶]. باید توجه داشت که تغییرات بسامدهای فروسرخ با طول پیوند، رابطه عکس دارند. جابجایی کسری از یون‌های Zn^{2+} بزرگتر و Fe^{3+} کوچکتر به ترتیب به جایگاه‌های هشت‌وجهی B و چهاروجهی A سبب می‌شود تا طول باندهای جایگاه‌های هشت‌وجهی B و چهاروجهی A به ترتیب افزایش و کاهش یابند. حضور بسامد پیرامون 250 cm^{-1} به تغییر جرم یون‌های جایگاه هشت‌وجهی وابسته است که به تشکیل نوار جدید

شکاف نواری نانو ذرات $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ را بین 42 eV تا 20 eV گزارش کرده‌اند [۱۰، ۸].

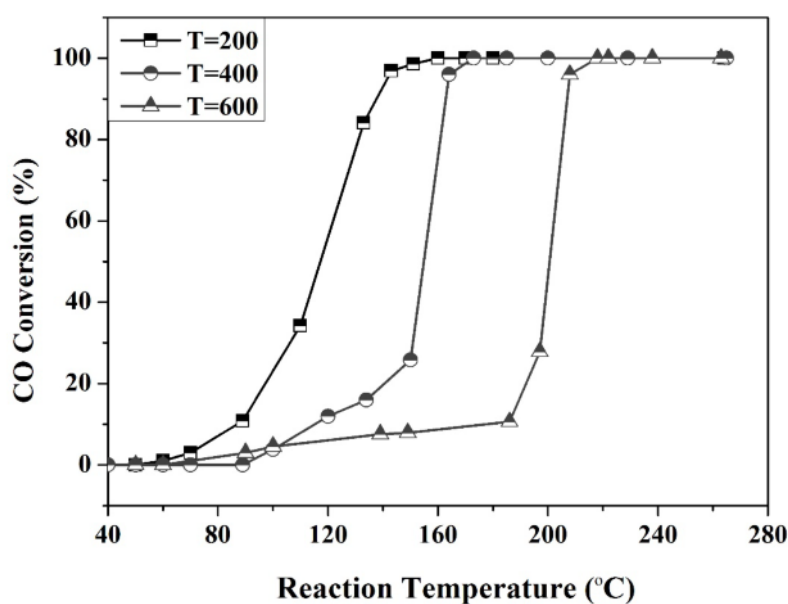
بررسی ویژگی کاتالیستی

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

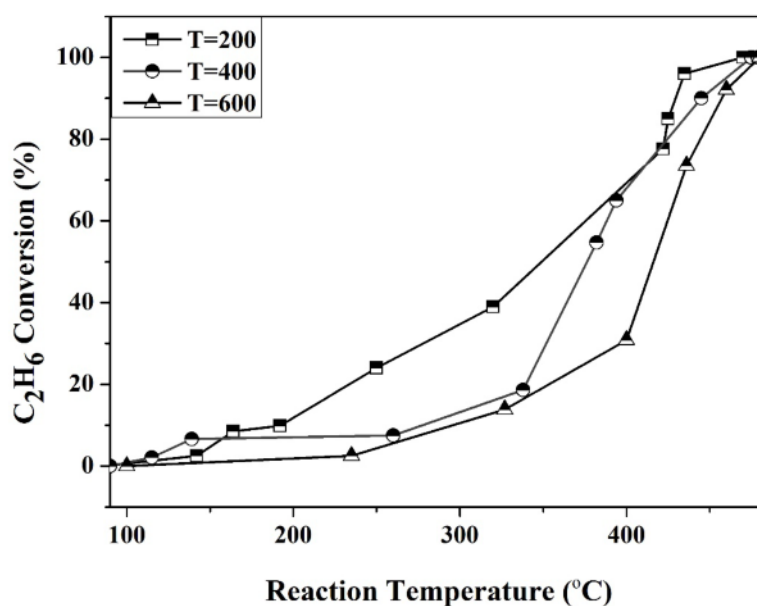
از داده‌های جدول ۱ مشاهده می‌شود که دماهای لازم برای اکسایش منواکسیدکربن و اتان متفاوت است. اکسایش اتان و منواکسیدکربن، در اثر دو سازوکار متفاوت انجام می‌شود. چنین ادعایی در منابع و مراجع دیگر نیز تأیید می‌شود [۳۰، ۲۹]. گزارش شده است که افزایش خصوصیات کاهش‌پذیری کاتالیزور در دماهای پایین از یک‌سو و پیوند و آزادسازی سریع اکسیژن در سطح کاتالیزور از سوی دیگر، دو فاکتور مهم و تعیین‌کننده در فرآیند اکسایش منواکسیدکربن محسوب می‌شود [۲۹].



شکل ۶ برون‌یابی بخش خطی نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) نمونه‌ها.



شکل ۷ منحنی عملکرد کاتالیزورهای $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ بازپخت شده در دماهای مختلف برای تبدیل CO_2 به CO .



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

جدول ۳. نتایج عملکرد کاتالیزورهای $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ در دماهای مختلف برای اکسایش CO و C_2H_6 .

نانو کاتالیست	دما (°C)	دمای واکنش CO (°C)			دمای واکنش C_2H_6 (°C)		
		%۱۰	%۵۰	%۹۰	%۱۰	%۵۰	%۹۰
$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	۲۰۰	۹۰	۱۲۰	۱۳۵	۱۹۵	۳۴۹	۴۲۷
	۴۰۰	۱۲۰	۱۵۵	۱۶۳	۲۸۵	۳۷۶	۴۴۵
	۶۰۰	۱۸۰	۲۰۴	۲۰۷	۲۹۸	۴۱۶	۴۵۷

با استفاده از نتایج به دست آمده، افزایش دما باعث کاهش خاصیت کاتالیستی نمونه، برای اکسایش منواکسیدکربن و اتان شده است. چنان که در بحث ساختاری بیان شد، با افزایش دما اندازه‌ی بلورک نمونه‌ها افزایش می‌یابد. افزایش اندازه‌ی بلورک منجر به افزایش اندازه ذره و کاهش سطح مؤثر خواهد شد. هر چه اندازه‌ی ذره کوچک‌تر باشد، نمونه ویژگی کاتالیستی بهتری از خود نشان می‌دهد، به این دلیل که سطح مؤثر ذره بزرگتر است. بنابراین نمونه‌ی بازپختی در دماهای کمتر از $200^\circ C$ ، دارای ویژگی کاتالیستی بهتری در اکسایش اتان و منواکسیدکربن در دمای کمتر است که در هر دو مورد به اندازه‌ی کوچک‌تر ذرات مربوط می‌شود. همچنین باید توجه داشت که افزایش دمای پخت می‌تواند اندکی در کاهش اکسیژن‌های سطحی و در نتیجه افزایش دمای واکنش اکسایش اتان و منواکسیدکربن تأثیر بگذارد.

فرآیندی که به گفته‌ی پژوهشگران با سازوکار به اصطلاح زبرسطحی^۵ انجام می‌شود. برخلاف سازوکاری که برای اکسایش منواکسیدکربن پیشنهاد می‌شود (سازوکار زبرسطحی)، گزارش شده است که فرآیند اکسایش اتان با سازوکاری موسوم به زیرسطحی^۶ صورت می‌گیرد که در این سازوکار، اکسیژن‌های شبکه کاتالیزور عامل اصلی در تبدیل اتان به حساب می‌آید [۲۹]. با توجه به آنچه که گفته شد، اختلاف مشاهده شده مربوط به دماهای واکنش اکسایش منواکسیدکربن و اتان به این دلیل است که برای اکسایش اتان باید دمای واکنش نسبت به حالت اکسایش منواکسیدکربن افزایش یابد تا با جنبش اکسیژن‌های شبکه و آمدن آن‌ها به سطح فرایند اکسایش انجام شود.

5- Suprafacial Reaction
6- Intrafacial Reaction

مراجع

- [۱] اکبری ف.، نیایی فر م.، حنطه‌زاده م.، "بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت- $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ "، مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران، سال بیست و سوم، شماره ۲.
- [2] Jadhav P. A., Devan R.S., Kolekar Y.D., Chougule B.K., "Structural, electrical and magnetic characterization of Ni-Cu-Zn ferrite synthesized by citrate precursor method", Journal of Physics and Chemistry of solids, 70 (2009) 396-400.
- [۳] منوچهری س.، عمیقان ج.، مظفری م.، یوسفی م.، ح.، "تهیه‌ی نانوذرات فریت کبالت-روی و بررسی تغییرات دمای بستن با جانمایی روی به جای کبالت در میدان مغناطیسی متناوب با بسامدهای گوناگون"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال بیستم، شماره ۱.
- [4] Ramay S. M., Rafique H. M., Aslam H. M., Shar M. A., "Structural, Morphological, and Magnetic Characterization of Sol-Gel Synthesized MnCuZn Ferrites", Magnetism, IEEE Transactions, 50 (2014) 1-4.
- [5] Thanit T., Ruangphanit A., Pecharapa W., "Structural and magnetic properties of nanocrystalline zinc-doped metal ferrites (metal= Ni; Mn; Cu) prepared by sol-gel combustion method", Ceramics International, 39 (2013) 239-243.
- [6] Yanez-Vilar S., Sanchez-Andujar M., Gomez-Aguirre C., Mira J., Senaris-Rodriguez M.A., Castro-Garcia S., "A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 (M= Mn, Co and Ni) nanoparticles", Journal of Solid State Chemistry, 182 (2009) 2685-2690.
- [7] Boris Kharisov I., Rasika Dias H. V., Kharissova V., "Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis", Arabian Journal of Chemistry, 1878 (2014) 290.
- [۸] کشفی م.، دادمهر و.، مرادلو ع.، معماریان ف.، "ساخت و مشخصه‌یابی نانوکریستال‌های $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ و بررسی خصوصیات اپتیکی آن"، مقاله‌نامه کنفرانس فیزیک ایران (۱۳۹۳).
- [9] Muhammad A., Maqsood A., "Structural, electrical and magnetic properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites ($0 \leq x \leq 1$)", Journal of Alloys and Compounds, 460 (2008) 54-59.

بنابر گزارش قبلی، از بررسی ویژگی کاتالیستی پنج کاتالیزور فریت $M_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ni}$)، نمونه فریت مس به ازای نسبت مس به آهن $\frac{x}{3-x} = \frac{1}{2.5}$ ، بیشترین توانایی تبدیل CO به CO_2 را دارا، به طوری که ۹۰ درصد تبدیل CO به وسیله‌ی نمونه‌ی فریت مس در دمای 155°C صورت گرفت [۱۷]. همچنین فریت روی بدترین فعالیت تبدیل را از خود نشان داد تا جایی که تا دمای 350°C تبدیل CO به‌طور کامل انجام نشده بود. رفتار نمونه‌ی بازپختی در دمای 400°C ، شبیه به نمونه‌ی فریت مس با همان درصد مس در این گزارش بوده است. همچنین نانو ذرات فریت کبالت در اندازه‌ی کوچک $5/8 \text{ nm}$ دارای ۵۰ درصد تبدیل CO در دمای 125°C است [۱۶]. این در حالی است که نمونه‌های بازپختی در دمای 200°C به خاطر داشتن اندازه دانه‌های کوچکتر و سطح موثر ویژه‌ی بیشتر، بهترین توانایی تبدیل ۹۰ درصد CO به CO_2 را در دمای 135°C از خود نشان دادند. اینچنین دمای پایین تبدیل در هیچ نمونه‌ی فریت دیگری مشاهده نشده است.

برداشت

در این کار، نانو ذرات $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش سیترات تهیه شدند. الگوی پراش پرتو X و طیف فروسرخ نمونه‌ها، تشکیل ساختار اسپینل مکعبی فریت مس-روی بدون حضور فاز ناخالصی را تأیید می‌کند. برای محاسبه‌ی میانگین اندازه‌ی بلورک، روش $H-W$ نسبت به روش شرر نتایج دقیق‌تری نشان می‌دهد. از نتایج ساختاری می‌توان نتیجه گرفت که فرایند رخ دهنده طی گرمادهی، افزایش بلورینگی است که با کاهش میکرو کرنش و تغییرات وارونگی همراه است. مقادیر مدهای نوسانی فروسرخ نمونه‌ها حضور سه بسامد ν_1 ، ν_2 و ν_4 را به ترتیب در اطراف بسامدهای ۵۶۰، ۴۰۰ و 250 cm^{-1} نشان دادند که تغییرات بسامدهای ν_1 ، ν_2 بر اساس تغییرات وارونگی تفسیر می‌شود. مقدار گاف نواری نمونه‌ها با افزایش دما و افزایش اندازه‌ی ذره، کاهش یافت. نمونه‌ی بازپختی در دمای کمتر دارای کوچکترین اندازه‌ی بلورک و بیشترین سطح موثر است که ویژگی کاتالیستی بهتری را برای اکسایش CO و C_2H_6 نشان می‌دهند.

- [21] Halder N. C., Wagner N. C. J., "Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements", *Acta Crystallogr*, 20 (1966) 312.
- [22] Langford J. E., "International Conference Accuracy in Powder Diffraction II, National Institut of Standards and Technology", Special Publication, 846 (1992) 145.
- [23] Atif M., Hasanain S.K., Nadeem M., "Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size", *Solid State Communications* 138 (2006) 416–421.
- [24] Šepelák V., Wilde L., Steinike L., Becker L., "Thermal stability of the non-equilibrium cation distribution in nanocrystalline high-energy milled spinel ferrite", *Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004) 865–868
- [25] Mozaffari Eghbali M., Arani M., Amighian J., "The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe_2O_4 nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322 (2010) 3240–3244.
- [26] Iyer R., Desai R., Upadhyay R. V., "Low temperature synthesis of nanosized $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites and their characterizations", *Bulletin Materials Science*, 32 (2009) 141–147.
- [27] Eltabey M. M., El-Shokrofy K. M., Gharbia S. A., "Enhancement of the magnetic properties of Ni–Cu–Zn ferrites by the non-magnetic Al^{3+} -ions substitution", *Journal of Alloys and Compound*, 509 (2011) 2473–2477.
- [28] Gholizadeh A., Tajabor N., "Influence of N_2 - and Ar-ambient annealing on the physical properties of $\text{SnO}_2\text{:Co}$ transparent conducting films", *Materials Science in Semiconducting Processing*, 13 (2010) 162–166.
- [29] Peña M. A., Fierro J. L. G., "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides", *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981–2017.
- [30] Cimino S., Lisi L., De Rossi S., Faticanti S., Porta P., "Methane combustion and CO oxidation on $\text{LaAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ perovskite-type oxide solid solutions", *Appl. Catal. B*, 43 (2003) 397–406.
- [10] Manikandan A., et al, "Structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method", *Journal of Molecular Structure*, 1035 (2013) 332–340.
- [11] Zaki H. M., Dawoud H. A., "Far-infrared spectra for copper–zinc mixed ferrites", *Physica B: Condensed Matter*, 405 (2010) 4476–4479.
- [12] Kulkarni R.G., Patil V. U., "Magnetic ordering in Cu-Zn ferrite", *Journal of Materials Science*, 17 (1982) 843–848.
- [13] Vijayaraj M., Gopinath M., "On the "Active spacer and stabilizer" role of Zn in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ in the selective mono-N-methylation of aniline: XPS and catalysis study", *Journal of Catalysis*, 241 (2006) 83–95.
- [14] Koleva K. V., Velinov N. I., Tsoncheva T. S., Mitov I. G., "Preparation, structure and catalytic properties of copper-zinc ferrites", *Bulgarian Chemical Communications*, 47 (2015) 348–353.
- [15] Rezsescu N., Rezsescu N., Popa P. D., Doroftei C., Ignat M., "Scandium substituted nickel–cobalt ferrite nanoparticles for catalyst applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 158–159 (2014) 70–75.
- [16] Evans G., et al., "Particle size–activity relationship for CoFe_2O_4 nanoparticle CO oxidation catalysts", *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 5518–5523.
- [17] Lou J.C., Chang C. K., "Catalytic Oxidation of CO Over a Catalyst Produced in the Ferrite Process", *Environmental Engineering Science*, 23 (2006) 1024–1032.
- [18] Chand P., "Magnetic properties of ferrites synthesized by low temperature technique", *Hyperfine Interact* 184 (2008) 195–200.
- [19] Wu W., Cai J., Wu X., Wang X., Hu Y., Wang Q., "Nanocrystalline $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: Preparation and Kinetics of Thermal Decomposition of Precursor", 26 (2013) 3523–3528.
- [20] Bayrakdar H., Yalçın O., Cengiz U., Özüm S., Anigi S., Topel S., "Comparison effects and electron spin resonance studies of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spinel type ferrite nanoparticles", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 132 (2014) 160–164.