

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک-نانو

مطالعه تأثیر کاتالیست‌ها در عملکرد سنسور نیمرسانای نانوساختار برای حسگری گاز CO_2

نگارنده: خدیجه زنگانه

استاد راهنما

دکتر حمید هراتی زاده

بهمن‌ماه ۱۳۹۹

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تأیید کند.

تقدیم اثر

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که خوشبختی و آرامشم را مدیون صفای باطنشان هستم

کسانی که در فراز و نشیب زندگی

همراه همیشگی من بوده‌اند

متانت و صبرتان را ارج می‌نهم

پدر بزرگوارم

کوهی استوار و حامی من در تمام زندگی

مادر عزیزم

او که قلب پاکش منبع دعای خیر و وجودش خورشید آسمان زندگی من است

شکر و قدردانی

به مصداق " من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق " بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کار ساز و سازنده بارور ساختند، تقدیر و تشکر نمایم. همچنین از تمام دوستان و همراهانی که در این مسیر مرا یاری کردند سپاسگزارم

تهدنامه

اینجانب خدیجه زنگانه دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش نانو دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه مطالعه تأثیر کاتالیست‌ها در عملکرد سنسور نیم‌رسانای نانو ساختار برای حسگری گاز CO₂ تحت راهنمایی دکتر حمید هراتی زاده 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 تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی 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 تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (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 اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) 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

توسعه و ساخت حسگرهای دی‌اکسیدکربن گام مهمی در نظارت بر محیط‌زیست و آلودگی هوا است و همچنین کنترل غلظت آن در بسیاری از موارد از جمله پزشکی و صنایع غذایی کاربرد دارد. تشخیص گاز دی‌اکسیدکربن با استفاده از انواع مختلفی از حسگرها مانند الکتروشیمیایی، مادون‌قرمز غیر پراکنده، الکترولیت جامد، موج صوتی سطحی و... انجام شده است. این روش‌ها برای کاربردهای عملی دارای معایب تکنولوژیکی و اقتصادی هستند. در همین حال، حسگرهای گازی مبتنی بر نیمرساناهای اکسید فلزی به دلیل خاصیت سنجش عالی، هزینه کم، طول عمر طولانی و امکان دستیابی به کوچک‌سازی آن به طور جدی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

برای ساخت ماده‌ی حسگری از اکسید روی (ZnO) به دلیل تحرک الکترونی بالا، هزینه کم، سادگی در ساخت و همچنین خواص سنجش عالی در قبال گازهای مختلف اکسند و کاهنده استفاده شد. سنتز ماده حسگری با استفاده از روش احتراقی انجام شده و برای بررسی تاثیر کاتالیست در پارامترها و مشخصه‌های حسگر، به اکسیدروی در حین فرآیند سنتز درصدهای مختلف نقره (0.2% درصد و 1% درصد) و نیکل (5% درصد و 10% درصد) اضافه گردید.

آنالیز تصاویر گرفته شده به وسیله SEM و تحلیل داده‌های XRD نشان می‌دهد که ویژگی‌های هندسی همه‌ی نمونه‌های ساخته شده به صورت نانومیل و به شکل شش‌گوشی هستند.

عملکرد قطعه حسگری ساخته شده توسط پارامترهای حساسیت، زمان پاسخ‌گویی و زمان بازیابی، در معرض گاز دی‌اکسیدکربن با غلظت‌های 0.5% و 0.75% مورد ارزیابی قرار گرفت. از نظر حساسیت و زمان پاسخ، نمونه‌های کاتالیستی جواب بهتری نسبت به نمونه‌های خالص از خود نشان دادند. همچنین بالاترین حساسیت مربوط به نمونه‌ی دارای 5% کاتالیست نیکل است.

کلمات کلیدی: حسگر گازی، دی‌اکسیدکربن، نیمرسانای اکسید فلزی، اکسید روی، کاتالیست نقره،

کاتالیست نیکل

فهرست مطالب

ج	فهرست جداول
د	فهرست اشکال
۱	فصل ۱: اهمیت و شناخت دی اکسیدکربن
۲	۱-۱ معرفی دی اکسیدکربن
۳	۲-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی دی اکسیدکربن
۶	۳-۱ منابع تولید دی اکسیدکربن
۸	۴-۱ فواید دی اکسیدکربن
۹	۵-۱ مضرات دی اکسیدکربن
۱۱	۶-۱ روش های اندازه گیری غلظت دی اکسیدکربن
۱۳	فصل ۲: حسگرهای گازی
۱۴	۱-۲ مقدمه
۱۵	۲-۲ عملکرد حسگرهای گازی
۱۶	۳-۲ انواع حسگرهای گازی
۱۹	۴-۲ معیارهای ارزیابی حسگرهای گاز
۲۳	۵-۲ سازوکار سنجش حسگرهای گازی (MOS)
۲۶	۶-۲ بهبود خواص حسگرهای نیمرسانا در حضور کاتالیست
۳۱	فصل ۳: مروری بر مقالات
۳۲	۱-۳ حسگر گاز دی اکسیدکربن
۳۴	۲-۳ اهمیت و ویژگی اکسید روی در حسگر گازی

۳-۳ تاثیر کاتالیست در حسگرهای گازی ۳۴

فصل ۴: بررسی نتایج حسگری گاز دی اکسیدکربن در حضور و عدم حضور کاتالیست ۵۷

۱-۴ مقدمه ۵۸

۲-۴ روش سنتز ۵۸

۳-۴ تحلیل عملکرد بر اساس آنالیزهای انجام شده ۵۹

۴-۴ ساخت قطعه‌ی حسگری ۷۶

۵-۴ بررسی تاثیر کاتالیست بر حسگر گازی اکسیدروی ۷۷

فصل ۵: نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۹۳

مراجع ۹۶

فهرست جداول

جدول ۱-۱. خلاصه‌ای از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی گاز دی‌اکسیدکربن.....	۵
جدول ۱-۲. مقایسه انواع حسگرهای گازی.....	۱۷
جدول ۱-۳. ویژگی‌های مهم برخی از اکسیدهای فلزی نوع n.....	۳۳
جدول ۲-۳. مقایسه پاسخ CO ₂ به نانو پودر ZnO همراه با مقادیر مختلف کاتالیست La.....	۳۸
جدول ۳-۳. محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک برای نمونه‌های مختلف.....	۴۳
جدول ۴-۳. مشخصات پاسخ حسگر خوشه‌های SnO ₂ / Pt با ضخامت متفاوت Pt.....	۵۴
جدول ۱-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی Z.....	۶۵
جدول ۲-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی ZA.....	۶۵
جدول ۳-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی ZA1.....	۶۵
جدول ۴-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی ZN5.....	۶۶
جدول ۵-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی ZN10.....	۶۶
جدول ۶-۴. میانگین اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی در نمونه‌ها با استفاده از رابطه شرر.....	۶۶
جدول ۷-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی نمونه‌ها با استفاده از رابطه‌ی ویلیام سن هال.....	۶۷
جدول ۸-۴. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه Z.....	۷۲
جدول ۹-۴. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه ZA.....	۷۳
جدول ۱۰-۴. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه ZA1.....	۷۴
جدول ۱۱-۴. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه ZN5.....	۷۵
جدول ۱۲-۴. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه ZN10.....	۷۵
جدول ۱۳-۴. مقایسه‌ی خصوصیات حسگری نمونه‌های Z, ZA1, ZA, ZN5 و ZN10 در حضور ۵٪ گاز CO ₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد.....	۹۲
جدول ۱۴-۴. مقایسه‌ی خصوصیات حسگری نمونه‌های Z, ZA1, ZA, ZN5 و ZN10 در حضور ۷۵٪ گاز CO ₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد.....	۹۲

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱. ساختار مولکول دی اکسید کربن ۴
- شکل ۱-۲. سهم گازهای مختلف در اثر گلخانه ۱۰
- شکل ۱-۳. غلظت دی اکسید کربن در اتمسفر زمین در ۵۰ سال اخیر ۱۰
- شکل ۱-۲. سه سازوکار وابستگی اندازه دانه به هدایت در مواد سنجش گاز نیمرسانا (a) $D \gg 2L$ کنترل مرز دانه، (b) $D = 2L$ کنترل گردن، (c) $D < 2L$ کنترل دانه ۲۰
- شکل ۲-۲. تصویر منحنی عملکرد دما - حساسیت ۲۲
- شکل ۳-۲. نمودار نوار سطح اکسید نیمرسانای متغیر نوع n پس از جذب شیمیایی اکسیژن ۲۶
- شکل ۱-۳. پاسخ حسگرها به ۵٪ گاز CO_2 در دماهای متفاوت برای نسبت‌های مختلف ناخالصی Al: Ca در اکسیدروی ۳۵
- شکل ۲-۳. منحنی‌های پاسخ حسگرهای خالص و ناخالص به عنوان تابعی از غلظت CO_2 در دمای عملکرد بهینه آن‌ها. ۳۶
- شکل ۳-۳. طیف سنجی پراش پرتو X از نانو ذرات ZnO خالص و همراه درصدهای مختلف ناخالصی ۳۷
- شکل ۴-۳. نمایش مقاومت نانو پودر اکسید روی با ۵۰ درصد کاتالیست La در معرض گاز دی اکسید کربن در دماهای مختلف ۳۸
- شکل ۵-۳. تصاویر SEM از نمونه‌ی ZnO خالص و ZnO همراه با ۵۰ درصد کاتالیست La ۳۹
- شکل ۶-۳. حساسیت حسگرهای گازی ZnO خالص و ناخالص در دماهای کار مختلف ۴۱
- شکل ۷-۳. پاسخ به غلظت‌های مختلف از $1 \mu L L^{-1}$ تا $1000 \mu L L^{-1}$ ۴۱
- شکل ۸-۳. الگوهای مختلف پراش پرتوی ایکس از ZnO خالص و ZnO با ناخالصی نیکل ۴۲
- شکل ۹-۳. حساسیت حسگر به ۱٪ گاز CO_2 در دماهای مختلف ۴۴
- شکل ۱۰-۳. حساسیت حسگر به ۲۰۰ ppm گاز CO در دماهای مختلف ۴۴
- شکل ۱۱-۳. الگوهای XRD از نانو ذرات ZnO خالص و ناخالص ۴۶
- شکل ۱۲-۳. تغییرات پاسخ را برای ساختارهای مختلف حسگر یعنی SnO_2 (لایه SnO_2) و SnO_2 همراه با نانو خوشه‌های اکسید فلزی مختلف ۴۸
- شکل ۱۳-۳. تغییرات زمان پاسخ برای تمام حسگرها نسبت به ۵۰۰ ppm از گاز SO_2 با دماهای متفاوت ۴۹
- شکل ۱۴-۳. تغییرات زمان بازیابی برای تمام حسگرها نسبت به ۵۰۰ ppm از گاز SO_2 با دماهای مختلف ۵۰
- شکل ۱۵-۳. مقادیر مقاومت حسگر SnO_2 در حضور هوا برای کاتالیست‌های مختلف نسبت به دما ۵۱
- شکل ۱۶-۳. تغییر پاسخ حسگر به عنوان تابعی از دما برای تمام ساختارهای حسگر تهیه شده (ضخامت متفاوت کاتالیست Pt) ۵۳

شکل ۳-۱۷. تغییر مقاومت حسگر (Rg) در حضور LPG به عنوان تابعی از دما برای ضخامت‌های مختلف Pt	۵۴
شکل ۳-۱۸. تغییر پاسخ حسگر به عنوان تابعی از غلظت LPG (در ppm)	۵۵
شکل ۴-۱. پودرهای سنتز شده به روش احتراقی	۵۹
شکل ۴-۲. تصویری از دستگاه XRD (X'Pert Pro)	۶۰
شکل ۴-۳. آنالیز XRD از نمونه‌های Z, ZN5, ZA1, ZA و ZN10	۶۱
شکل ۴-۴. بزرگنمایی پیک اصلی در نمونه‌های Z, ZN5, ZA1, ZA و ZN10	۶۲
شکل ۴-۵. تطبیق الگوی XRD نمونه‌ی Z با کارت ۰۲۹۲۷۲ به شماره ۰۵۷۶-۰۷۵-۰۱ با استفاده از نرم افزار Xpert	۶۲
شکل ۴-۶. تطبیق الگوی XRD نمونه‌ی ZA1 با کارت ۰۶۴۷۰۶ به شماره ۰۵۹۷-۰۸۷-۰۱ برای ماده‌ی خالص نقره با استفاده از نرم‌افزار Xpert	۶۳
شکل ۴-۷. تطبیق الگوی XRD نمونه‌ی ZN10 با کارت ۰۲۸۹۱۱ به شماره ۰۲۷۰-۰۷۵-۰۱ برای ماده‌ی خالص نیکل با استفاده از نرم‌افزار Xpert	۶۴
شکل ۴-۸. دستگاه SEM (Zeiss کشور آلمان مدل Sigma۳۰۰- HV)	۶۸
شکل ۴-۹. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی Z در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm	۶۹
شکل ۴-۱۰. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی ZA در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm	۷۰
شکل ۴-۱۱. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی ZA1 در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm	۷۰
شکل ۴-۱۲. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی AN5 در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm	۷۱
شکل ۴-۱۳. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی AN10 در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm	۷۱
شکل ۴-۱۴. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه Z	۷۲
شکل ۴-۱۵. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه ZA	۷۳
شکل ۴-۱۶. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه ZA1	۷۴
شکل ۴-۱۷. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه ZN5	۷۵
شکل ۴-۱۸. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه ZN10	۷۵
شکل ۴-۱۹. دستگاه کندوپاش رومیزی DSR1	۷۶
شکل ۴-۲۰. الکتروود شانه‌ای	۷۷
شکل ۴-۲۱. سیستم حسگری گاز NanoSATco.GSCS-400 آزمایشگاه سولار- سنس	۷۸
شکل ۴-۲۲. مقاومت نمونه Z بر حسب زمان در حضور ۵٪ گاز CO ₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد	۸۱
شکل ۴-۲۳. مقاومت نمونه ZA1 بر حسب زمان در حضور ۵٪ گاز CO ₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد	۸۱

شکل ۴-۲۴. مقاومت نمونه ZN5 بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۲

شکل ۴-۲۵. مقاومت نمونه ZN10 بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۲

شکل ۴-۲۶. مقاومت نمونه Z بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۳

شکل ۴-۲۷. مقاومت نمونه ZA1 بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۳

شکل ۴-۲۸. مقاومت نمونه ZN5 بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۴

شکل ۴-۲۹. مقاومت نمونه ZN10 بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۴

شکل ۴-۳۰. حساسیت نمونه Z بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۶

شکل ۴-۳۱. حساسیت نمونه ZA1 بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۶

شکل ۴-۳۲. حساسیت نمونه ZN5 بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۷

شکل ۴-۳۳. حساسیت نمونه ZN10 بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۷

شکل ۴-۳۴. حساسیت نمونه Z بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۸

شکل ۴-۳۵. حساسیت نمونه ZA1 بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۸

شکل ۴-۳۶. حساسیت نمونه ZN5 بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۹

شکل ۴-۳۷. حساسیت نمونه ZN10 بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی گراد ۸۹

شکل ۴-۳۸. زمان پاسخ نمونه‌های Z، ZA1، ZN5 و ZN10 در معرض گاز دی‌اکسیدکربن در هر دو غلظت ۰/۵٪ و ۰/۷۵٪ ۹۱

فصل ۱ : اهمیت و شناخت دی اکسید کربن

۱-۱ معرفی دی اکسید کربن

دی اکسید کربن اولین گازی است که در طول تاریخ از هوای معمولی متمایز شده و علت احتمالی آن این است که با چرخه‌ی زندگی گیاهان و حیوانات تا حدودی در ارتباط می‌باشد. دانشمندان توانستند اثرات دی اکسید کربن را مدت‌ها قبل از شناسایی آن مشاهده کنند.

در سال ۱۶۴۰، دانشمند بلژیکی جان ون هلمونت^۱ نشان داد که وقتی زغال سنگ را در ظرف در بسته‌ای می‌سوزاند، جرم ابتدایی زغال سنگ بسیار بیشتر از جرم خاکستر باقی مانده است. وی این فرایند را تبدیل زغال سنگ به ماده‌های نامرئی توصیف کرد و نام این ماده را " گاز سیلوستر "^۲ انتخاب نمود. او همچنین تشخیص داد که دی اکسید کربن توسط تخمیر شراب و از دیگر فرایندهای طبیعی می‌تواند تولید شود.

سپس در سال ۱۷۵۶، جوزف بلیک^۳ اثبات کرد که دی اکسید کربن در جو زمین وجود دارد و از آن به عنوان هوای ثابت نام برد [۱]. به علاوه، او این گاز را در بازدم (تنفس) شناسایی کرد و نشان داد که گاز مذکور، در حقیقت گازی سنگین‌تر از هوای معمولی است و رفتار شیمیایی آن شبیه اسید خورنده ضعیف می‌باشد. کارهای پیشگامانه این دو دانشمند کمک زیادی به کشف سایر گازها توسط محققانی دیگر در آن زمان کرد؛ و در پی آن، دانشمندان به این نتیجه رسیدند که در تجزیه و تحلیل ترکیبات شیمیایی، گازها می‌توانند شبیه مواد جامد و مایعات، دارای وزن یا جرم باشند.

اولین کاربرد دی اکسید کربن به صورت عملی توسط جوزف پریستلی^۴، شیمیدان انگلیسی، در سال ۱۷۷۲ معرفی شد. پریستلی یک مقاله با عنوان " فرآیند اشباع کردن آب با استفاده از هوای ثابت " چاپ کرد که در آن فرآیند اضافه شدن تدریجی جوهر گوگرد (اسیدسولفوریک) بر روی گچ و در ادامه‌ی آن تولید گاز

^۱ Jan Baptist Van Haalmont

^۲ Sylvestre

^۳ Joseph Black

^۴ Joseph Priestley

دی‌اکسیدکربن و سپس انحلال این گاز به وسیله فشار در یک محلول قلیایی بسیار گرم را تشریح نمود. اصول فتوسنتز این گاز در سال ۱۷۷۰، توسط جان اینگن‌هوس^۱، تشریح شد. جان دالتون^۲ شیمیدان انگلیسی در سال ۱۸۰۳ فرضیه‌ای مطرح کرد که در آن مولکول‌های این گاز شامل یک اتم کربن و دو اتم اکسیژن (CO_2) هستند که بعداً این فرضیه اثبات شد.

در سال ۱۸۲۳ میلادی نخستین بار دیوی^۳ و فارادی^۴ با استفاده از فشار، دی‌اکسیدکربن مایع را به وجود آوردند و دی‌اکسیدکربن جامد در سال ۱۸۳۴ توسط تیلورییر^۵ با کاهش دما تولید شد [۲].

۲-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی دی‌اکسیدکربن

دی‌اکسیدکربن شامل یک اتم کربن و دو اتم اکسیژن می‌باشد که به وسیله دو پیوند کووالانسی خطی مطابق شکل (۱-۱) با فرمول ساختاری $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ به هم متصل هستند که در آن طول پیوند کربن و اکسیژن برابر 113.6 pm است. این ماده به علت دارا بودن مرکز تقارن، دارای گشتاور دو قطبی صفر بوده و چگالی آن حدود $1/5$ برابر بیشتر از هوا می‌باشد.

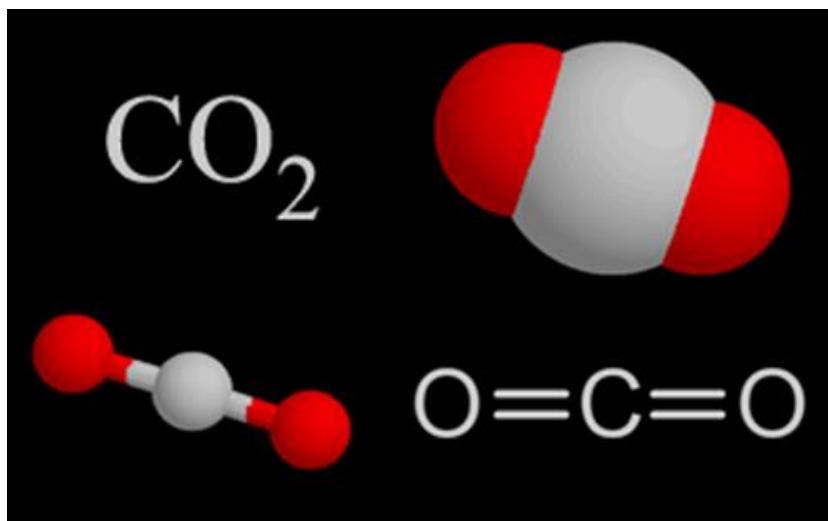
^۱ John Ingen Hoos

^۲ John Dalton

^۳ Humphry Davy

^۴ Michael Faraday

^۵ Charles Thilorier



شکل ۱-۱. ساختار مولکول دی اکسید کربن

دی اکسید کربن یک گاز بدون رنگ بوده که در غلظت‌های کم، بوی آن قابل تشخیص نیست و در غلظت‌های زیاد دارای بویی تند و زننده می‌باشد و اگر انسان در معرض آن قرار گیرد باعث سوزش مجرای تنفسی و خفه شدن او می‌گردد.

اگر غلظت این گاز در محیط بالاتر از حد استاندارد باشد و توسط فردی استشمام شود، نوعی طعم ترش در دهان ایجاد می‌کند و باعث احساس سوزش در بینی و گلودرد می‌شود. وقوع این حالت به علت حل شدن دی اکسید کربن در بزاق دهان و تولید محلول اسید کربونیک (H_2CO_3) است.

اگر دی اکسید کربن به دمای پایین‌تر از $-78/5$ درجه سانتی‌گراد برسد متراکم شده و به ماده‌ای سفید رنگ جامدی به نام یخ خشک تبدیل می‌شود و به عنوان عامل خنک‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. دی اکسید کربن مایع، در فشار بیش از $5/1$ اتمسفر و دمای 216 K تولید می‌شود. نقطه‌ی سه‌گانه‌ی این ماده دمای $-56/6$ درجه سانتی‌گراد و فشار 518 کیلو پاسکال می‌باشد. در جدول (۱-۱) برخی از ویژگی‌های دی اکسید کربن تشریح شده است [۳].

جدول ۱-۱. خلاصه‌ای از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی گاز دی‌اکسیدکربن

ارزش‌ها	خصوصیات
۴۴/۰۰۹۵ g/mol	جرم مولی
(گاز) ۱/۹۸ g/L, (مایع) ۷۷۱ g/L, (جامد) ۱۶۰۰ g/L	تراکم
۱/۴۵ g/L در ۲۵ °C و ۱۰۰ kpa	محلول در آب
۱۰/۳۳ و ۶/۳۵	اسیدیته (pK _a)
-۷۸/۵ °C	نقطه تصعید در ۱ atm (۱۰۱/۳ kPa)
۵/۱۸۵ bar	فشار نقطه سه‌گانه
۳۱/۰۴ °C	دمای بحرانی (T _c)
۷۲/۸۵ atm (۷۳۸۳ kPa)	فشار بحرانی (P _c)
۴۶۸ g/L	چگالی بحرانی
۱/۹۷۶ g/L	چگالی گاز در (۰ °C و ۱ atm)
۹۲۸ g/L	چگالی مایع در (۰ °C و ۱ atm)
۱۵۶۰ g/L	چگالی جامد در (۵/۷۸- °C و ۱ atm)
۰/۵۴۶ m ³ /kg	حجم مخصوص در (۲۱ °C و ۱ atm)
۳۵۳/۴ J/g	گرمای نهان تبخیر در نقطه سه‌گانه (۵/۷۸- °C)
۲۳۱/۳ J/g	گرمای نهان تبخیر در نقطه سه‌گانه (۰ °C صفر)
۰/۰۰۱۵ cP (mPas)	ویسکوزیته در (۲۵ °C و ۱ atm)
۲۱۳/۶ J/K mol	آنترופی تشکیل در ۲۵ °C, S° gas
-۳۹۴/۳ kJ/mol	انرژی آزاد گیبس تشکیل در ۲۵ °C, ΔG° gas
۷۳/۱ J/mol °C	ظرفیت گرمایی (فشار ثابت، ۲۵ °C)
۲۸/۱ J/mol °C	ظرفیت گرمایی (حجم ثابت، ۲۵ °C)
۱۴/۶۵ mW/(mk)	هدایت گرمایی

۱-۳ منابع تولید دی‌اکسید کربن

منابع تولید دی‌اکسید کربن را می‌توان به دو نوع منابع طبیعی و منابع انسانی تقسیم‌بندی کرد. گازهای گلخانه‌ای که به وسیله منابع طبیعی تولید و منتشر می‌شوند توسط انباشتگاه‌های طبیعی جذب شده و در محیط نمی‌مانند. ولی در رابطه با منابع انسانی این مسئله صحت ندارد. این نکته را باید در نظر داشت، گاز دی‌اکسید کربن که توسط منابع انسانی تولید و انتشار می‌یابند در مقایسه با تولید این گاز از منابع طبیعی بسیار اندک می‌باشد، اما به شدت موجب افزایش غلظت CO_2 در جو می‌گردد. به همین دلیل، وقتی مقدار زیادی گاز CO_2 در خارج از چرخه طبیعی منتشر می‌شود، نزدیک به ۴۰٪ دی‌اکسید کربن اضافی جذب شده و بقیه آن در جو زمین باقی و پایدار می‌ماند [۴].

منابع طبیعی

مهم‌ترین منابع طبیعی انتشار گاز دی‌اکسید کربن عبارت‌اند از:

تبادل اقیانوس – اتمسفر، در این حالت اقیانوس‌ها به صورت متناوب گاز دی‌اکسید کربن را در سطح دریا جذب و آزاد می‌کنند.

انفجارهای آتشفشانی که ماده کربن را از اعماق پوسته‌ی زمین به بیرون پرتاب می‌کنند (این مقدار بسیار کمتر است).

خاک و...

اقیانوس – اتمسفر تقریباً ۴۲/۸۴ درصد در تولید گاز دی‌اکسید کربن سهیم است. در حالی که خاک، گیاهان و حیوانات به صورت تقریبی ۵۷/۱۲ درصد سهم دارند. گاز دی‌اکسید کربن موجود در آب اقیانوس‌ها با تبخیر از طریق سطح آن آزاد شده و سالانه ۳۳۰ میلیارد تن CO_2 وارد هوای محیط می‌شود. البته باید توجه داشت که همین مقدار CO_2 از طریق فرآیند دیگر دوباره در آب اقیانوس جذب خواهد شد.

در حالت کلی انتشار این گاز به واسطه تنفس موجودات زنده و فرآیندهای تجزیه خاک و... سالانه ۴۴۰ بلیون تن است. این انتشار گاز، دوباره با پوشش گیاهی و فرآیندهای طبیعی دیگر بر روی کره زمین به تعادل می‌رسد [۴].

منابع انسانی

روند گسترش انقلاب صنعتی (۱۸۴۰-۱۷۶۰) باعث تسریع جنگل‌زدایی، تغییرات آب و هوایی شدید که از آن به عنوان پدیده گرم شدن کره زمین یاد می‌کنند گردید. از نظر ترمودینامیکی پایدار، گاز دی‌اکسیدکربن یک گاز گلخانه‌ای است و انتشار آن از طریق منابع انسانی مانند سوزاندن سوخت‌های فسیلی، زغال‌سنگ و گاز طبیعی حدود ۸۷٪ می‌باشد و مقدار تولید سالانه آن بیش از ۳۳/۲ بلیون تن است. علاوه بر این، پدیده جنگل‌زدایی و تغییر کاربری اراضی کشاورزی (۹٪، ۳/۳ بلیون تن در سال) و سایر فرآیندهای صنعتی تولیدکننده این گاز (۴٪، ۱/۷ بلیون تن در سال) در انتشار آن نقش اساسی دارند. نیروگاه‌ها و صنعت حمل‌ونقل سهم عمده‌ای از انتشار دی‌اکسیدکربن را بر روی کره زمین دارند در حالی که سهم صنایع دیگر کمتر است.

تغییر کاربری اراضی کشاورزی منجر به انتشار حدود ۶۹۰ - ۳۹۶ بلیون تن گاز دی‌اکسیدکربن در اتمسفر می‌شود. فرآیندهای صنعتی مانند تولید سیمان، پتروشیمی‌ها، تولید فولاد و استخراج مواد از معادن مقادیر زیادی از گاز دی‌اکسیدکربن را مستقیم یا غیرمستقیم منتشر می‌کنند. در حالت کلی، مقدار انتشار دی‌اکسیدکربن از طریق منابع انسانی در مقایسه با منابع طبیعی بسیار اندک است، سهم این مقدار در آلاینگی جو زمین زیاد است زیرا هیچ فرآیند مصنوعی برای بازگرداندن گازهای گلخانه‌ای منتشر شده وجود ندارد. نتیجه انتشار گاز دی‌اکسیدکربن از طریق فرآیندهای مذکور، افزایش اسیدی شدن آب اقیانوس‌ها و اثر گلخانه‌ای (گرم شدن کره زمین) است که اکنون با افزایش بلاهای طبیعی جهانی مرتبط می‌باشد [۴].

۱-۴ فواید دی اکسید کربن

وجود گاز دی اکسید کربن در جو زمین باعث تعدیل دمای آن می شود چنانکه اگر گاز مذکور وجود نداشته باشد دمای زمین تا ۱۸- درجه سانتی گراد کاهش می یابد، در حالی که متوسط دمای فعلی آن ۱۵ درجه سانتی گراد می باشد. وجود این گاز در جو زمین به حفظ دمای بالای کف اقیانوس ها و دریاها کمک زیادی می کند. گاز دی اکسید کربن موجود در اتمسفر زمین منبع اصلی کربن برای حمایت از چرخه ی زندگی گیاهان و میکروارگانیسم ها می باشد. میکروارگانیسم ها و گیاهان، کربوهیدرات های CO_2 و H_2O را فتوسنتز کرده و اکسیژن را به عنوان محصول جانبی تولید و منتشر می کنند.

کاربردهای اصلی دی اکسید کربن عبارت اند از:

۱. خاموش کننده آتش
۲. یک گاز تحت فشار در سلاح های هوا
۳. بازیابی روغن
۴. حلال فوق بحرانی
۵. ماده شیمیایی در مواد ضد عفونی کننده
۶. منبع اکسید کننده در فرآیندهای جوشکاری و ...

علاوه بر این، اثرات و فواید ناشی از دی اکسید کربن برای سلامتی انسان بی شمار است. دی اکسید کربن در سیستم بافری بدن نقش بسیار مهمی ایفا می کند و تنظیم کننده و نگهدارنده ی PH خون در محدوده معینی است. افزایش و یا کاهش PH برای حیات انسان ضروری و در صورت عبور از محدوده ی مشخص خطرناک است، از این رو می توان گفت دی اکسید کربن موجود در بدن با تنظیم PH خون نقش حیاتی دارد و برای ادامه حیات ضروری می باشد.

۵-۱ مضرات دی اکسید کربن

اگر شخصی در معرض مقادیر بیش از حد استاندارد گاز دی اکسید کربن قرار گیرد می تواند اثرات زیان باری بر سلامتی او بگذارد. زیرا این کار بر متابولیسم کلسیم - فسفر بدن تاثیر داشته و باعث رسوب کلسیم در بافت های بدن او می شود. از طرفی سمیت دی اکسید کربن برای قلب نیز تایید شده است زیرا وجود بیش از حد این گاز نیروی انقباضی در قلب را کاهش می دهد و این فرآیند با زیاد شدن غلظت دی اکسید کربن در محیط افزایش خواهد یافت. تاثیر غلظت بالای این گاز در بدن انسان به لحاظ آماری شامل افزایش اندک در میزان تنفس (۱٪)، سردرد و سرگیجه (۲٪)، کاهش میزان شنوایی (۳٪)، خفگی خفیف (۴-۵٪) کاهش سطح هوشیاری (۵-۱۰٪)، عدم هوشیاری در چند دقیقه (۱۵٪) و مرگ (۳۰-۱۷٪) می باشد. غلظت های بالای ۵۰۰۰ ppm گاز دی اکسید کربن در محیط به عنوان یک خطر محسوب می شود.

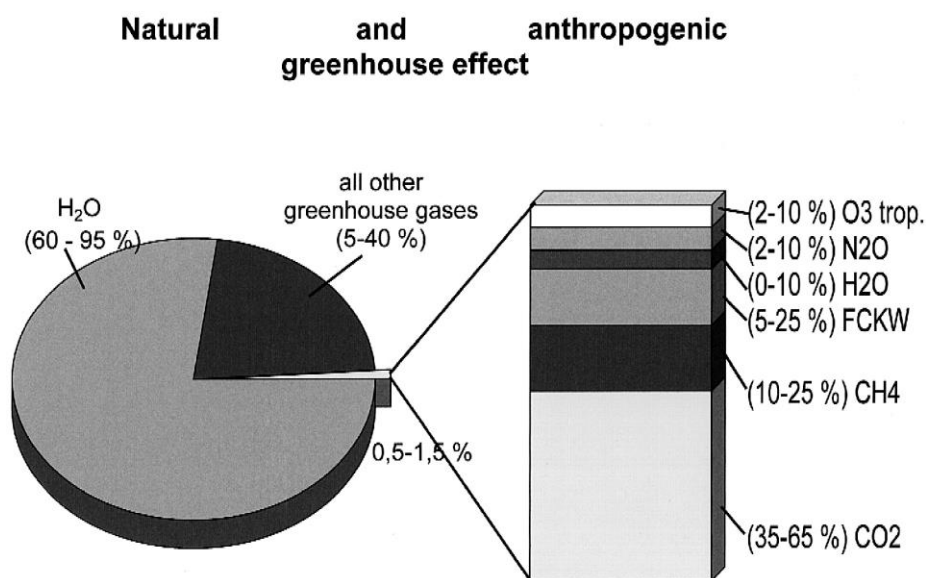
تاثیرات زیست محیطی دی اکسید کربن

افزایش گازهای گلخانه ای یکی از اصلی ترین عوامل گرم شدن کره ی زمین می باشد که می تواند منجر به یک فاجعه ی بزرگ انسانی و زیست محیطی شود. وجود این گازها اولین بار توسط آرنیوس^۱ در سال ۱۸۹۶ کشف شد. مهم ترین گازهای گلخانه ای که می توان نام برد شامل دی اکسید کربن، متان، بخار آب، اکسیژن، نیتروژن و ازن در نظر گرفته می شود که در شکل (۱-۲) سهم این گازها تعیین شده است [۵]. دی اکسید کربن مهم ترین گازی است که منجر به اثر گلخانه ای و در نهایت گرمایش زمین خواهد شد. از طرفی با زیاد شدن فعالیت های بشر در صنایع مختلف غلظت این گاز رو به افزایش است و این گاز یک منبع عمده برای اسیدی شدن اقیانوس به شمار می رود که علت آن واکنش خود به خود این گاز با آب و تولید اسید کربنیک می باشد. قبل از وقوع انقلاب صنعتی غلظت این گاز در اتمسفر زمین حدود ۲۷۰-۲۸۰ ppm

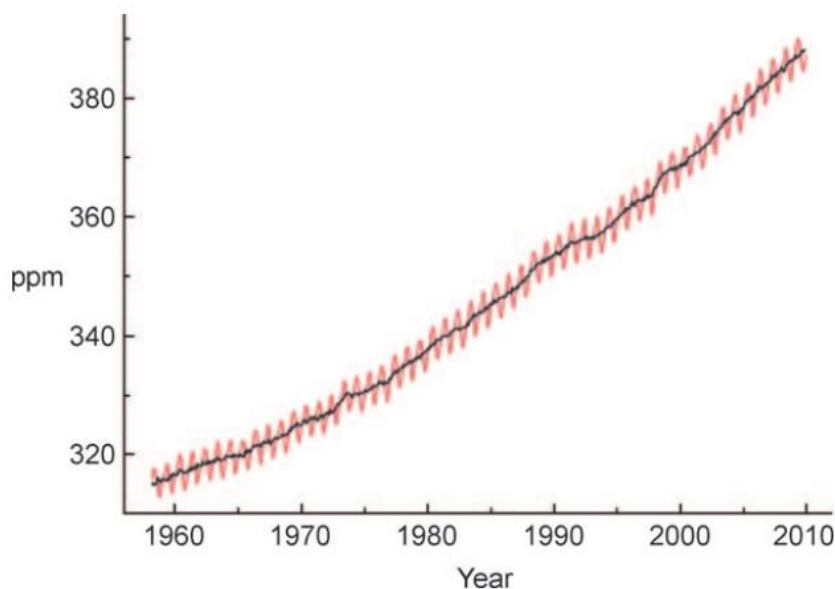
^۱ Arrhenius

بود. ولی اکنون این مقدار به ۳۸۰ ppm رسیده و سالانه ۱/۵ ppm در حال افزایش است [۶]. شکل (۱) -

(۳) افزایش غلظت گاز دی اکسید کربن موجود در اتمسفر زمین در حدود ۵۰ سال اخیر را نشان می دهد [۳].



شکل ۱-۲. سهم گازهای مختلف در اثر گلخانه



شکل ۱-۳. غلظت دی اکسید کربن در اتمسفر زمین در ۵۰ سال اخیر

۱-۶ روش‌های اندازه‌گیری غلظت دی‌اکسیدکربن

در سال‌های اخیر، گازهای خطرناک و سمی از جمله متان، CO، NO_x و CO₂ به دلیل توسعه‌های صنعتی و فنی تولید و منتشر شده‌اند. دانشمندان گاز دی‌اکسیدکربن را یکی از عوامل اصلی اثر گلخانه‌ای جو زمین می‌دانند و تلاش‌های زیادی کرده‌اند تا غلظت موجود این گاز را در محیط تعیین کرده و رابطه‌ای بین غلظت دی‌اکسیدکربن و اثر گلخانه‌ای را مشخص کنند. غلظت دی‌اکسیدکربن در جو زمین به دلایل ذکر شده (در بخش ۱-۳) سال به سال افزایش می‌یابد. در واقع، تعیین غلظت آن در طیف وسیعی از کاربردها از جمله کنترل فرآیند بیوشیمیایی، صنعت تولید مواد غذایی، صنعت خودروسازی، تشخیص زودهنگام آتش و اتفا حریق و بیماری‌های تنفسی ... بسیار قابل اهمیت می‌باشد [۷]. به همین دلیل در دسترس بودن حسگرهایی با هزینه پایین برای تشخیص این گاز در محیط می‌تواند نقش اساسی ایفا کند.

تشخیص گاز دی‌اکسیدکربن با استفاده از انواع مختلفی از حسگرها مانند الکتروشیمیایی، مادون قرمز غیر پراکنده، الکترولیت جامد، موج صوتی سطح و... انجام شده است. این روش‌ها برای کاربردهای عملی دارای معایب تکنولوژیکی و اقتصادی هستند. در همین حال، حسگرهای گازی مبتنی بر نیمرساناهای اکسید فلزی به دلیل خاصیت سنجش عالی، هزینه کم، طول عمر طولانی و امکان دستیابی به کوچک‌سازی آن به طور جدی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

حسگرهای نیمرسانای اکسید فلزی در بسیاری از مصارف خانگی و نیز کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در فصل بعدی جزئیات بیشتری در این رابطه تشریح می‌شود و مقایسه مختصر آن از نظر پارامترهایی مانند حساسیت، گزینندگی، حد تشخیص، زمان واکنش و ... ارائه می‌شود.

فصل ۲ : حکرهای کاری

۲-۱ مقدمه

آشکارسازی و شناسایی گازهای قابل اشتعال و سمی در هر دو مسئله‌ی ذخیره‌سازی انرژی و حفاظت از محیط‌زیست قابل اهمیت است. حسگرهای گازی در آشکارسازی گازهای قابل اشتعال در مصارف خانگی به اندازه آشکارسازی گازهای سمی در مصارف صنعتی اهمیت دارد.

حسگرهای گازی با ویژگی‌هایی مانند ارزان بودن، قابل اعتماد بودن، صرفه‌جویی در مصرف انرژی، در محدوده وسیعی کاربرد داشته و تقاضا برای تولید و فروش آن‌ها زیاد است. با افزایش نیاز و تقاضا به حسگرهای گازی بهتر، از لحاظ حساسیت و گزینندگی بالاتر، تلاش‌های زیادی برای پیدا کردن مواد مناسب با ویژگی‌های حجمی و سطحی مورد نیاز انجام شده است. حسگرهای گازی MOS^۱، به دلیل ویژگی‌های مطلوبی که دارند، نیازمندی‌های یک حسگر ایده‌آل را تا حد بسیار خوبی تامین می‌کنند به همین علت از لحاظ تولید و بهره‌وری دارای ارزش بالایی هستند [۸].

این فصل در مورد حسگرهای گازی، مقایسه‌ی آن‌ها، عوامل تاثیرگذار بر حساسیت، گزینندگی و پایداری و همچنین سازوکار آشکارسازی گاز توسط حسگرهای مذکور متمرکز می‌باشد. همچنین تغییرات ایجاد شده در اثر افزودن کاتالیست به منظور بهتر شدن خواص MOS برای کاربردهای آشکارسازی گاز در این فصل مورد بررسی قرار گرفته است.

^۱ metal oxide semiconductor

۲-۲ عملکرد حسگرهای گازی

عملکرد حسگرهای گازی توسط مولفه‌های مختلفی مانند حساسیت، گزینندگی، زمان پاسخ‌گویی، زمان بازیابی، برگشت‌پذیری، پایداری و هزینه‌ی ساخت می‌تواند ارزیابی گردد؛ که تعاریف هر کدام از این پارامترها در ذیل بیان گردیده است.

✓ **حساسیت:** کوچک‌ترین غلظت حجمی (نمو یا تغییرات غلظت) گاز هدف است که می‌تواند در

زمان آشکارسازی، تشخیص و تعیین گردد.

✓ **گزینندگی:** توانایی حسگرهای گاز برای دتکت یا آشکارسازی یک گاز مشخص در یک گاز

مخلوط است.

✓ **زمان پاسخ:** دوره‌ای از زمان است که وقتی غلظت گاز به یک مقدار خاص می‌رسد حسگر یک

سیگنال مربوطه تولید می‌کند.

✓ **برگشت‌پذیری:** توانایی یک حسگر برای برگشت به حالت اولیه‌ی خودش زمانی که غلظت گاز

به حالت نرمال بازگردد.

✓ **زمان بازیابی:** زمان مورد نیاز برای سیگنال حسگر در حالت بازگشت به مقدار اولیه بعد از یک

مرحله تغییر غلظت از یک مقدار غلظت معین به مقدار صفر است.

✓ **پایداری:** توانایی یک حسگر گاز برای بازتولید نتایج، برای یک دوره‌ی معینی از زمان است.

یک حسگر ایده‌آل باید دارای حساسیت، گزینندگی و پایداری بالا، زمان‌های پاسخ‌گویی و بازیابی کم و

هزینه تولید پایین باشد. به عنوان مثال عملکرد مواد مختلف در ساختار حسگرها (MOS, فلز کاتالیزور،

پلیمرهای رسانا، حسگرهای اپتیکی) را می‌توان با توجه به زمان واکنش و حد تشخیص آن برای یک گاز

خاص مقایسه کرد [۹].

۲-۳ انواع حسگرهای گازی

در طول دهه‌های گذشته انواع حسگرهای گازی بر اساس مواد و روش‌های آشکارسازی مختلف توسعه یافته اند. بر این اساس، حسگرهای گازی در انواع مختلف از جمله: تحریک‌کننده‌ی احتراقی، الکتروشیمیایی، رسانای حرارتی، جذب مادون قرمز، پارامغناطیسی، الکتrolیت جامد و حسگرهای نیمرسانای اکسید فلزی طبقه بندی شده‌اند [۸].

لی یو^۱ و همکاران [۹] حسگرهای گازی را بر اساس روش‌های آشکارسازی آن‌ها به دو گروه تقسیم بندی کردند:

الف - روش‌هایی بر اساس تغییر در خواص الکتریکی (سطوح حسگر)

ب - روش‌هایی بر اساس تغییر در خواص دیگر حسگر

موادی مانند MOSs، نانولوله‌های کربنی و پلیمرها قادر به آشکارسازی گاز بر اساس تغییرات در خواص الکتریکی هستند. تغییرات دیگر شامل خواص اپتیکی، صوتی، کروماتوگرافی گاز و کالری متریک می‌باشد.

کومینی^۲ حسگرهای گازی را بر اساس روش‌های اندازه‌گیری تقسیم‌بندی کرده است که عبارت‌اند از:

۱- حسگرهای گازی مبتنی بر اندازه‌گیری رسانایی dc

۲- حسگرهای گازی مبتنی بر ترانزیستورهای اثر میدان

۳- حسگرهای گازی مبتنی بر فوتولومینسنس

^۱ Liu, X

^۲ Comini

یک مقایسه از انواع مختلف حسگرهای گازی در جدول زیر بیان شده است [۸].

جدول ۱-۲. مقایسه انواع حسگرهای گازی

جذب مادون قرمز	رسانایی حرارتی	الکتروشیمیایی	احتراق کاتالیزوری	MOS	مولفه‌های
عالی	ضعیف	خوب	خوب	عالی	حساسیت
عالی	خوب	خوب	خوب	خوب	دقت
عالی	ضعیف	خوب	ضعیف	متوسط	گزینندگی
متوسط	خوب	متوسط	خوب	عالی	زمان پاسخ‌گویی
خوب	خوب	ضعیف	خوب	خوب	پایداری
عالی	خوب	متوسط	خوب	خوب	طول عمر
متوسط	خوب	خوب	عالی	عالی	نگهداری و تعمیر
متوسط	خوب	خوب	عالی	عالی	قیمت
ضعیف	خوب	متوسط	خوب	عالی	مناسب برای قابل حمل بودن

حسگرهای گازی نیمرسانای اکسید فلزی

در بین حسگرهای گازی، بیشتر از همه، حسگرهای گازی MOS مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفته‌اند. اندازه ی این مواد می‌تواند در محدوده ۱۰۰-۱ nm باشد، به همین دلیل به صورت افزاینده‌ای برای آشکارسازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانو مواد به دلیل ویژگی‌های مکانیکی، اپتیکی، الکتریکی، کاتالیزوری و مغناطیسی منحصر به فرد هستند. این مواد ناحیه‌ی سطحی بالایی به ازای واحد جرم دارد، همچنین ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی جدیدی از آن‌ها زمانی که ذرات در مقیاس نانو هستند ظاهر می‌شود. زمانی که اندازه‌ی مواد کاهش می‌یابد به همان اندازه نسبت سطح به حجم به شدت افزایش خواهد یافت. اندازه و هندسه‌ی مواد نیمرسانا بر حرکت الکترون‌ها و حفره‌ها تاثیرگذار است. ساختار بلوری بالا، توانایی ناخالص‌سازی با فلزات نجیب و نرخ تولید رقابتی بالا، تقاضای تولید نانو ذرات برای توسعه‌ی حسگرهای گازی را افزایش داده است.

خواص MOS_s می‌تواند به دو گروه مطابق با دمای عملیاتی که سازوکار این مواد را نشان می‌دهد تقسیم شود. این دو گروه مواد عبارت‌اند از:

(۱) موادی که اثرات رسانایی سطح را دنبال می‌کنند.

(۲) موادی که اثرات رسانایی حجمی را دنبال می‌کنند.

گروه اول اکسیدهای فلزی در دماهای پایین و گروه دوم در دماهای بالا عمل می‌کنند. نیمرساناهای اکسید فلزی که در دماهای پایین عمل می‌کنند مانند SnO_2 و ZnO اساساً مواد دارای هدایت سطحی نامیده می‌شوند. در دماهای پایین تغییر مقاومت در حجم ماده‌ی حسگر اتفاق نمی‌افتد بلکه در سطح آن انجام می‌شود و این تغییر هدایت به دلیل شکل‌گیری و حذف اکسیژن سطح است.

موادی با رسانایی حجمی به تغییرات فشار جزئی اکسیژن در محدوده‌ی دمای بالاتر (۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) پاسخ می‌دهند. TiO_2 ، CeO_2 ، Nb_2O_5 برخی از نمونه‌های مواد با رسانایی حجمی هستند. رابطه‌ی بین هدایت الکتریکی و فشار جزئی اکسیژن یک حسگر اکسید فلزی توسط معادله زیر توضیح داده شده است [۸]:

$$\sigma = A \exp(-E_A/kT) p_o^{1/N} \quad (1-2)$$

که σ هدایت الکتریکی است

A ثابت

E_A انرژی فعال‌سازی

K ثابت تعادل

T دما

و N یک ثابت است و بستگی به نقایص حجمی دارد.

۲-۴ معیارهای ارزیابی حسگرهای گاز

حسگرهای گازی به طور گسترده‌ای در فرآیندهای مختلف از جمله صنعتی، داروسازی، نظارت بر محیط‌زیست، صنایع غذایی، ایمنی و ... کاربرد دارند. به طور کلی، برای دستیابی به یک حسگر ایده‌آل، عواملی مانند حساسیت، گزینندگی، پایداری، سادگی سیستم و ... مورد تحقیق و بررسی قرار می‌گیرند. در ادامه این بخش به تعریف و تشریح معیارهای مهم ارزیابی حسگرهای گازی پرداخته شده است.

عوامل موثر بر حساسیت حسگرهای گازی (MOS)

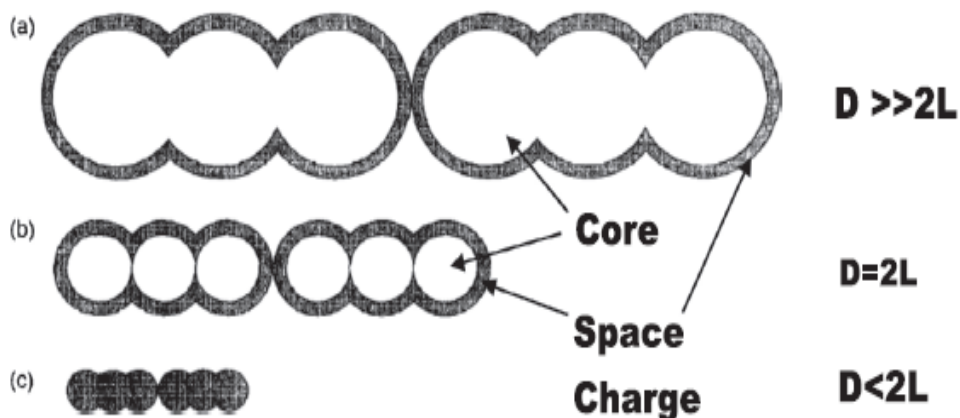
چندین روش فنی برای بهینه‌سازی پارامترهای حسگر وجود دارد. حساسیت حسگر به طور قابل ملاحظه‌ای با تغییر ریزساختار مانند اندازه‌ی دانه می‌تواند افزایش یابد. برای یک دانه‌ی بزرگ جایی که D (اندازه دانه) $\ll 2L$ (ضخامت لایه بار فضایی) است هدایت توسط سد شاتکی در مرز دانه‌ها محدود می‌شود (به عنوان کنترل مرز دانه شناخته می‌شود). اگر $D = 2L$ ، هدایت توسط کنترل گردنه^۱ و اگر $D > 2L$ ، هدایت توسط هر دانه تحت تاثیر قرار می‌گیرد.

رویکرد دیگر برای بهبود حساسیت با تغییر ریزساختارها، تخلخل MOS_s است. اکسید فلزی متخلخل با ناحیه سطح بالاتر حساسیت افزایش یافته را نشان می‌دهد [۱۰].

حساسیت حسگر گازی MOS_s می‌تواند توسط افزودن ناخالصی‌های مختلف مانند فلزات نجیب، Nb، اکسید فلز Pt، PdO و اکسید عنصر خاک کمیاب CeO_2 بهبود یابد.

شکل (۱-۲) سه سازوکار وابستگی رسانایی اندازه دانه در مواد نیمرسانای حساس به گاز را نشان می‌دهد؛ بنابراین اندازه کوچک‌تر دانه برای حساسیت حسگر گازی بهتر است، اما کاهش بیش از حد در اندازه دانه، پایداری ساختاری را کاهش می‌دهد.

^۱ neck



شکل ۱-۲. سه سازوکار وابستگی اندازه دانه به هدایت در مواد سنجش گاز نیمرسانا (a) $D \gg 2L$ کنترل مرز دانه، (b) $D = 2L$ کنترل گردن، (c) $D < 2L$ کنترل دانه

عوامل موثر بر گزینندگی حسگرهای گازی (MOS)

یکی از چالش‌ها برای حسگرهای گازی نیمرسانا رسیدن به گزینندگی بالا است. سنتز کردن یک ماده که برای یک ترکیب دارای ویژگی گزینندگی، ولی برای ترکیب‌های دیگر دارای حساسیت متقابل خیلی پایین یا صفر می‌باشد که ممکن است در آن اتمسفر کاری باشند. افزودن کاتالیست به اکسید فلزی یا سنتز اکسید فلزی مخلوط، گزینندگی حسگرهای گاز را تقویت می‌کند، چنانکه هر ماده برای گونه‌های خاص گاز گزیننده می‌شود.

عوامل موثر بر پایداری حسگرهای گازی (MOS)

پایداری یکی از پارامترهای کلیدی در فرایند توسعه حسگرهای گازی برای کاربردهای تجاری است. حسگرها باید پایداری و همچنین سیگنال قابل بازیابی حداقل برای ۲ تا ۳ سال یا معادل ۲۶۰۰۰-۱۷۰۰۰ ساعت عملیات را داشته باشند [۱۱].

پایداری حسگر می‌تواند دو نوع باشد. یکی مربوط به تکرارپذیری مشخصه‌های حسگر در طول یک دوره معین از زمان در شرایط کار از جمله درجه حرارت بالا و حضور یک هدف معین و شناخته شده است. چنین

پایداری به عنوان پایداری فعال شناخته می‌شود. پایداری دیگر مربوط به حفظ حساسیت و گزینندگی در طول یک دوره زمانی در شرایط نگهداری نرمال مانند دمای اتاق و رطوبت هوا می‌باشد.

طبق تحقیقات کروتسکوف و چو^۱ [۱۱] عواملی که ممکن است مسئول ناپایداری باشند شامل تغییر شکل در ساختار ماده‌ی حسگر، انتقال فاز، تخریب نقاط تماس (قطعات) و گرم‌کن حسگرها، انتشار حجمی^۲، خطا در طراحی، تغییر در رطوبت، نوسان دما در اطراف محیط کار حسگر و اثر تداخل می‌باشند.

رویکرد یکنواختی که پایداری حسگرهای اکسید فلزی را افزایش دهد وجود ندارد. پایداری می‌تواند تا حدی توسط بازپخت به عنوان اصلاح کننده (بعد از فرآیند اولیه ساخت) و به وسیله کاهش دمای کاری المان دتکت کننده افزایش یابد. ناخالص‌سازی اکسیدهای فلزی با فلزات دیگر یا سنتز اکسیدهای مخلوط می‌تواند پایداری عناصر حسگر را افزایش دهد [۱۰].

بهبود رویکردهای مهندسی مانند گزینش صحیح اجزای سیستم گازی، افزودن فیلترهای اضافه و تثبیت دما می‌تواند مشکلات پایداری حسگر را تا حدودی از بین ببرد [۱۱].

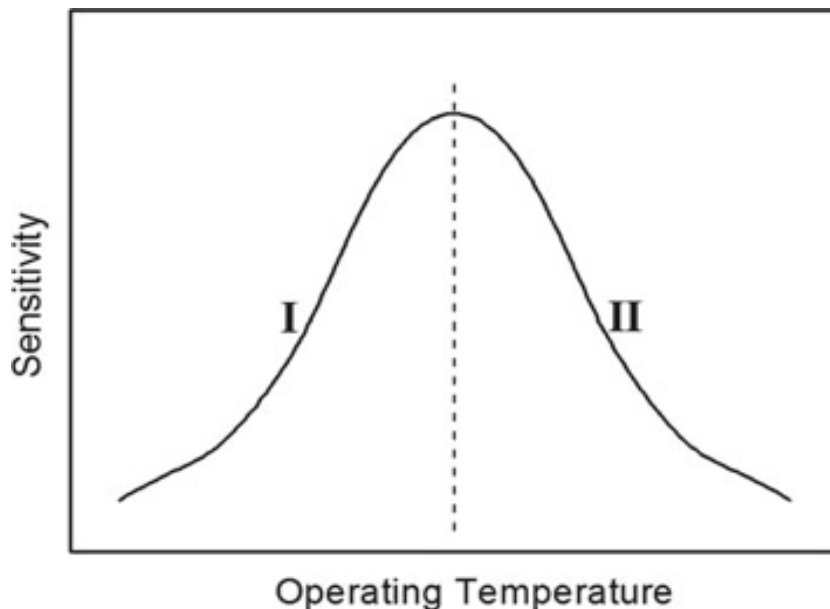
عوامل موثر بر درجه حرارت حسگرهای گازی (MOS)

در حالت کلی، خصوصیات شیمیایی و فیزیکی اکسیدهای فلزی تا حد زیادی به دمای کارکرد یا عملیاتی آن بستگی دارد. در مورد حسگرهای گازی مقاومتی دمای کاری سینتیک واکنش، هدایت و تحرک الکترون را کنترل می‌کند. به طور کلی، حسگرهای گازی مرسوم نیمرسانای اکسید فلزی به دلیل انرژی حرارتی مورد نیاز واکنش اکسیداسیون سطحی برای غلبه بر سد انرژی فعال‌سازی، معمولاً در دمای ۵۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کار می‌کنند [۱۲].

^۱ Korotcenkov

^۲ bulk diffusion

در بیشتر موارد، پاسخ حسگر به گازهای معین افزایش و با افزایش دمای کار کاهش می‌یابد و یک منحنی آتش‌فشانی ایجاد می‌کند که در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل ۲-۲. تصویر منحنی عملکرد دما - حساسیت

تغییر حساسیت نسبت به درجه حرارت، مربوط به تعادل بین فعالیتهای گونه‌های اکسیژن جاذب و واکنش‌دهنده‌ها در سطح ماده سنجش است. هنگامی که درجه حرارت نسبتاً کم است (منطقه I در شکل ۲-۲)، پاسخ حسگر با افزایش دما به دلیل افزایش فعالیتهای گونه‌های اکسیژن جاذب افزایش می‌یابد.

علاوه بر این هرچه درجه حرارت بالاتر باشد، واکنشی و جاذبی واکنش‌دهنده‌های جاذب سطح آسان‌تر خواهد بود که باعث انتقال الکترون کمتر بین گاز هدف و سطح ماده و در نتیجه کاهش حساسیت می‌شود؛ بنابراین، افزایش بیشتر دمای کار باعث کاهش پاسخ حسگر (ناحیه II در شکل ۲-۲) می‌گردد.

به جز منحنی آتش‌فشانی، موارد دیگر امکان‌پذیر است که هیچ قله یا قله دو تایی در منحنی حساسیت به دمای عملیاتی وجود نداشته باشد، چنانچه رفتار جذب - دفع و مدل واکنش سطح می‌تواند در مواد مختلف متفاوت باشد.

برای رسیدن به حساسیت بالا در حسگرهای گازی MOS معمولاً دمای کار زیادی مورد نیاز است، به همین دلیل کاربرد حسگرهای MOS محدود است، زیرا درجه حرارت بالا هنگام مواجهه با مواد فعال در معرض گازهای قابل اشتعال و انفجاری باعث اتلاف انرژی و ایمنی می‌شود. علاوه بر این، عملکرد دمای بالا در حسگرها باعث افت سیگنال می‌شود که ممکن است منجر به نتایج نادرست یا هشدار کاذب شود؛ بنابراین، کاهش دمای کارکرد ضمن حفظ حساسیت قابل قبول، هدف اصلی توسعه حسگرهای گازی MOS است.

عوامل موثر بر درجه زمان پاسخ – بازیابی حسگرهای گازی (MOS)

زمان پاسخ و بازیابی سریع در برنامه‌های سنجش گاز مورد اهمیت می‌باشد. بازه زمانی بین لحظه ورود و یا خروج گاز هدف تا لحظه‌ای که سیگنال خروجی (مقاومت) به مقدار ۹۰٪ اشباع یا حالت پایدار خود برسد به ترتیب زمان پاسخ و زمان بازیابی نامیده می‌شود. سینتیک پاسخ، بیشتر توسط دو عامل فرآیند انتشار گاز و واکنش شیمیایی بین سطح جامد و مولکول‌های گازی تعیین می‌شود. به طور کلی، مواد سنجش با تخلخل بالاتر کانال‌های بیشتری برای انتشار گاز فراهم می‌کنند؛ بنابراین پاسخ و بازیابی سریع‌تر از مواد جامد را تضمین می‌کنند [۸]. همچنین افزایش درجه حرارت می‌تواند با بهبود سرعت واکنش، رفتارهای پاسخ و بازیابی را تسریع کند.

۲-۵ سازوکار سنجش حسگرهای گازی (MOS)

سازوکارهای آشکارسازی حسگرهای گازی MOS شامل دو تابع اصلی گیرنده و مبدل^۱ می‌باشد. تابع گیرنده شامل تشخیص یک گاز هدف در فصل مشترک گاز - جامد است که شامل تغییر الکترونیکی در سطح

^۱ receptor and transducer

اکسید فلزی می‌باشد. تابع مبدل شامل هدایت تغییرات پدیده‌ی سطح به یک تغییر مقاومت الکتریکی در حسگرها می‌باشد [۸].

بر طبق تحقیقات کروتسنکوف و چو [۱۱]، اکسیژن سطح اکسید، به عنوان یک تابع گیرنده در دستگاه حسگر عمل می‌کند که این تابع مسئول برهمکنش اکسید سطح با گاز هدف می‌باشد. این تابع را می‌توان زمانی که کاتالیز به سطح اکسید اضافه می‌شود تغییر داد. تغییر در عملکرد گیرنده باعث تغییر زیادی در حساسیت می‌شود. تابع مبدل مسئول تبدیل سیگنال ناشی از برهمکنش شیمیایی سطح اکسید (تغییر در تابع کار) به سیگنال الکتریکی است. این تابع تحت تاثیر مرزی‌های بین دانه‌ها می‌باشد.

تخلیه‌ی الکترون

MOS_s که به عنوان مواد حسگر گاز استفاده می‌شوند در طبیعت بلورین بوده و به وسیله‌ی گردنه به دانه های همسایه متصل می‌باشند. این دانه‌های متصل شده، مجموعه‌های بزرگ‌تری را تشکیل می‌دهند که از طریق مرزهای دانه به همسایگان‌شان متصل می‌شوند. در سطح دانه‌ها، مولکول‌های اکسیژن جذب شده الکترون‌ها را از نوار هدایت استخراج می‌کنند و آن‌ها را در سطح به وسیله یون‌ها به دام می‌اندازند که باعث ایجاد نوار خمش می‌شود. در نتیجه، یک لایه تهی شده الکترون تشکیل شده است که به عنوان لایه‌ی بار فضایی نامیده می‌شود. هنگامی که اندازه‌ی ذرات از لایه‌ی حساس تقریباً یا کمتر از دو برابر ضخامت لایه‌ی بار فضایی است، حساسیت حسگر افزایش می‌یابد [۱۳].

الکترون‌های گازهای اکسند یا کاهنده بر روی سطح اکسید فلزی جذب شده و تبادل الکترون‌ها با حسگر MOS انجام می‌شود. یک مولکول گاز پذیرنده، الکترون را از حسگرهای MOS استخراج و هدایت آن را کاهش می‌دهد، در حالی که هدایت توسط مولکول گاز دهنده افزایش خواهد یافت. هدایت در یک حسگر گاز نیمرسانا بستگی به سازوکار انتقال بار بین گونه‌های گاز جذب شده و نیمرسانای اکسیدهای فلزی و

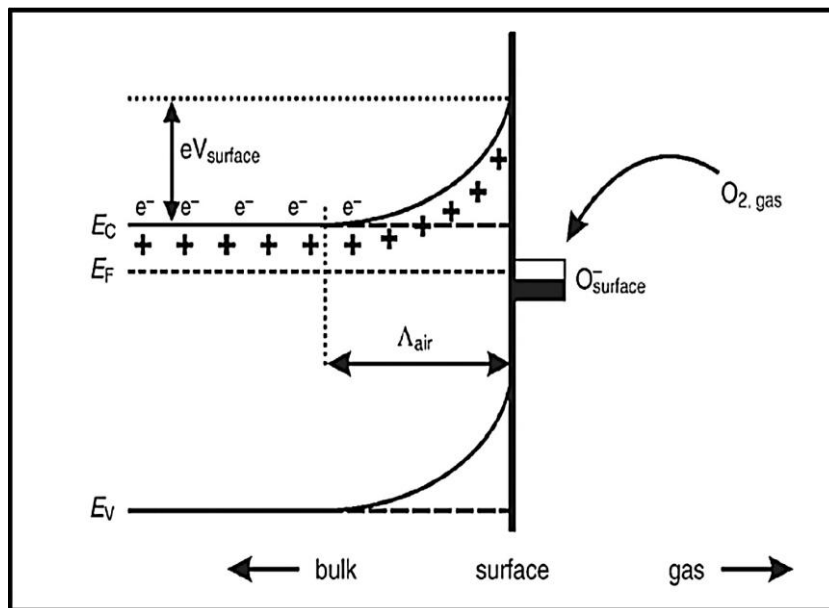
واکنش سطح هدف دارد. بدین ترتیب سازوکار سنجش یک حسگر گاز MOS مبتنی بر برهمکنش سطح نیمرسانا با گاز هدف است. این برهمکنش در مرزهای دانه‌ی اکسید فلزی پلی کریستال رخ می‌دهد [۱۴].

خمشدگی نواری

هنگامی که یک حسگر تا دمای بالا گرم می‌شود، الکترون آزاد به راحتی از مرز دانه‌های لایه‌ی MOS شارش می‌یابند. در یک اتمسفر اکسیژنی، اکسیژن در سطح نیمرسانای اکسید فلزی جذب می‌شود که یک سد پتانسیل در مرز دانه ایجاد می‌کند. برهمکنش اکسیژن اتمسفری با سطح MOS یک لایه از گونه‌های اکسیژن باردار را تشکیل می‌دهد که الکترون‌ها را از حجم مواد به تله می‌اندازد. لایه گونه‌های اکسیژن باردار، الکترون‌های دیگر را از برهمکنش با بخش حجمی لایه‌ها دفع می‌کند، منطقه تهی شده از الکترون را ایجاد کرده و سد پتانسیل مرزهای دانه را افزایش می‌دهد. این فلوی الکترون‌ها را محدود کرده و باعث افزایش مقاومت می‌گردد.

دمای کمتر از ۱۴۷ درجه سانتی‌گراد، اکسیژن به صورت شیمیایی یون O_2^- جذب می‌شود و بین دمای ۱۴۷ تا ۳۹۷ درجه سانتی‌گراد که عمدتاً دمای عملکرد حسگرهای گاز است، به صورت شیمیایی یون O^- جذب می‌شود. بالاتر از ۳۹۷ درجه سانتی‌گراد تشکیل O^{2-} رخ می‌دهد. الکترون‌های مورد نیاز برای این فرایند از محل دهنده که دارای تهی جایگاه‌های اکسیژن ذاتی است، آغاز می‌شود. این الکترون‌ها از نوار هدایت استخراج می‌شوند و در سطح منجر به دام افتادن یک لایه تهی شده الکترون می‌گردند که به عنوان لایه بار فضایی هوا شناخته می‌شود. حضور بار سطحی منفی منجر به خمشدگی نواری می‌شود که موجب ایجاد یک سد پتانسیل در سطح $eV_{surface}$ می‌گردد. ارتفاع ($eV_{surface}$) و عمق بار فضایی بستگی به بار سطحی که خودش بستگی به مقدار و نوع اکسیژن جذب شده دارد [۱۵].

شکل (۲-۳) نمودار نوار نیمرسانای اکسید فلزی پس از جذب شیمیایی گونه‌های باردار (جذب اکسیژن) را نشان می‌دهد. E_C ، E_F و E_V به ترتیب انرژی سطح فرمی، نوار رسانش و نوار ظرفیت هستند. بار مثبت سایت دهنده و e^- الکترون رسانش است.



شکل ۲-۳. نمودار نوار اکسید نیمرسانای متغیر نوع n پس از جذب شیمیایی اکسیژن

۲-۶ بهبود خواص حسگرهای نیمرسانا در حضور کاتالیست

وجود کاتالیست در طول فرایند سنتز و رسوب، خواص اکسید فلز را که برای کاربردهای آشکارسازی گاز قابل اهمیت هستند تحت تاثیر قرار می‌دهد. پارامترهایی مانند حساسیت، گزینندگی، زمان پاسخ و پایداری حسگرهای گاز با افزودن کاتالیست‌های مختلف بهبود می‌یابد. در برخی موارد، زمانی که کاتالیست‌ها به اکسید فلزی اضافه می‌شوند، ویژگی‌های آن را با تقویت خواص مطلوب اصلاح می‌کنند، در حالی که در دیگر موارد، خواص نامطلوب کاهش یا حذف می‌گردند. هر چند حسگرهای MOS به صورت کاتالیستی فعال هستند، اغلب مقدار کمی از فلزات فعال کاتالیستی یا اکسیدهای فلزی به آن اضافه می‌شوند تا گزینندگی و حساسیت حسگرها بهبود یابد. به عنوان مثال، اصلاح سطح توسط فلزات نجیب، منجر به بهبود

در حساسیت و کاهش در زمان‌های پاسخ و بازیابی می‌شود. ناخالص‌سازی اکسید فلزی توسط عناصر واسطه، واکنش‌پذیری کاتالیزوری و ریخت‌شناسی^۱ فیلم‌های لایه نشانی شده را اصلاح می‌کند [۸].

سازوکارهای مختلفی که به وسیله افزودن کاتالیست‌ها به منظور تقویت خواص نانو ذرات اکسیدهای فلزی دنبال می‌شوند، عبارت‌اند از:

✓ تشکیل استوکیومتری محلول جامد

✓ تغییر در انرژی فعال‌سازی

✓ تولید تهی‌جای اکسیژن

✓ تغییر در ساختار الکترونیکی

تشکیل استوکیومتری محلول جامد

محلول جامد می‌تواند توسط ناخالصی‌ها و اکسیدهای فلز میزبان تشکیل شود. ناخالصی‌ها می‌توانند با جایگزینی اتم‌های میزبان از شبکه، محلول جامد تشکیل دهند، یا می‌توانند به صورت درون شبکه‌ای در شبکه میزبان حضور یابند.

ناخالصی در محلول درون شبکه‌ای ممکن است کرنش را در شبکه تغییر دهند و هنگامی که یونیزه می‌شود، بار آن‌ها بر روی شرایط الکتریکی خنثی تأثیر می‌گذارد، در حالی که اگر بار یا اندازه ناخالصی‌های محلول متفاوت از اتم‌های میزبان باشد خصوصیات اکسیدهای فلز را تغییر می‌دهند [۱۶].

^۱ morphology

تغییر در انرژی فعال سازی

رابطه بین پاسخ حسگر و انرژی فعال سازی می تواند بر اساس نحوه برخورد گاز به سطح و واکنش با آن توضیح داده شود. چنانچه مولکول های سطح، انرژی را از گونه های در اثر برخورد گرفته و فعال می شوند. سپس آن ها با ذرات جذب شده در سطح مواد (ممکن است برخی از مواد افزودنی) به وسیله واکنش زیر برهمکنش می کنند.

$$r = C \exp (-E/KT) \quad (2-2)$$

جایی که r میزان سرعت واکنش و C فاکتور پیش نمایی است. ثابت سرعت واکنش با کاهش انرژی فعال سازی افزایش می یابد؛ بنابراین، آهنگ پاسخ حسگر با کاهش انرژی فعال سازی بالاتر می رود.

برخی ناخالصی ها (مانند پلاتین) اثر قابل توجهی در انرژی فعال سازی دارند و سرعت واکنش های شیمیایی را از طریق کاهش انرژی فعال سازی، افزایش می دهند بدون اینکه باعث تغییر در ساختار ماده ای اصلی شوند. همچنین ناخالصی برای گازهای فرودی بر سطح، موقعیت های فعال فراهم می کند که اثر بیش سرریز^۱ نامیده می شود [۱۷]؛ بنابراین، کاتالیست در اکسیدهای فلزی می تواند حساسیت حسگرهای گاز را افزایش دهد.

تولید تهی جاهای اکسیژن

تهی جاهای اکسیژن به عنوان عامل مهم واکنش پذیری برای بسیاری از جذب ها در نظر گرفته می شود؛ بنابراین، بسیاری از واکنش های سطح توسط این نوع نقص نقطه ای تحت تاثیر قرار می گیرند. تهی جای اکسیژن به عنوان محل جذب مستقیم و همچنین محل دهنده ی الکترون عمل می کند. به علاوه، تهی جای اکسیژن به عنوان مرکز جوانه زنی برای خوشه های کوچک فلزی مثل Au عمل می کند. تشکیل و نابودی اکسیژن و تغییر در غلظت تهی جای اکسیژن به عنوان تابع پتانسیل شیمیایی اکسیژن، یک سازوکار مهم

^۱ spill-over effect

برای حسگرهای گاز است. ناخالص سازی با یک عنصر دوم اثر قابل توجهی برای اکسید فلزی که دارای تهی جای اکسیژن هستند خواهد داشت. تهی جای اکسیژن یک مزیت عمده برای برخی اکسیدهای فلزی مانند تیتانیوم، CeO_2 و... است.

تغییر ساختار الکترونیکی / نوار ممنوعه

مواد حسگر گازی را می توان به دو نوع تقسیم کرد:

✓ دارای حساسیت حجمی

✓ دارای حساسیت سطحی

که به تغییر در رسانایی پس از قرار گرفتن در معرض گازهای مختلف وابسته است. TiO_2 هنگامی که به عنوان ماده حساس حجمی عمل می کند تغییرات رسانایی را نمایش می دهد که اساساً مربوط به تشکیل تهی جای اکسیژن و درون شبکه ای Ti است. SnO_2 و ZnO نمونه هایی از مواد حساس به سطح هستند که تغییر در رسانایی را عمدتاً به دلیل خمشدگی نواری نشان می دهند. گونه های جذب شده ی اکسیژن سطحی باردار شده با بار منفی یک خمشدگی نوار به سمت بالا را رقم می زنند که باعث کاهش میزان حامل های بار در نوار رسانش شده و یک افت در رسانندگی ایجاد می کند. غلظت گونه های اکسیژن باردار بستگی به تعادل با فاز گاز دارد. گازهای کاهنده با این گونه های اکسیژن پیش جذب شده واکنش نشان می دهند و غلظت خودشان کاهش پیدا می کند بنابراین رسانش حسگرهای گاز را افزایش می دهد.

رسانایی سطح به چگالی دهنده ها (اتم های هیدروژن جذب شده و تهی جای اکسیژن) و گیرنده ها (اکسیژن شیمیایی جذب شده) بستگی دارد. کروناگرام^۱ و همکاران کاهش اکسیژن سطح را به عنوان سازوکار غالب برای افزایش هدایت TiO_2 در معرض آمونیاک معرفی کرده است [۸].

^۱ Krunagaran

به طور کلی یک اکسید فلزی که به صورت تنها استفاده می‌شود دارای برخی از معایب می‌باشد. علاوه بر این ناخالصی‌ها خواص MOS_s را بهبود می‌بخشد.

فصل ۳ : مروری بر مقالات

۳-۱ حسگر گاز دی اکسید کربن

کار گسترده‌ای در مورد نوع اول حسگرهای گاز شیمیایی دی اکسید کربن توسط ایشیهارا^۱ و همکاران در سال ۱۹۹۲ گزارش شد. نزدیک به ۱۸ نوع اکسید فلزی مانند اکسید کلسیم (CaO)، اکسید منیزیم (MgO)، اکسید لانتانیم (La₂O₃)، اکسید نئودیمیم (Nd₂O₃)، اکسید اتریم (Y₂O₃) و ... با تیتانات باریم (BaTiO₃) برای تشکیل ترکیب‌های حساس به دی اکسید کربن ساخته شده است. در بین ترکیب‌های مورد بررسی ترکیب BaTiO₃ - CuO (P / N) حداکثر حساسیت در دمای ۴۵۶ درجه سانتی‌گراد را نشان داد [۱۸]، [۱۹]. ایشیهارا و همکاران پیش‌بینی کردند که کربنات اکسید مس می‌تواند نقش کلیدی در تشخیص گاز دی اکسید کربن داشته باشد.

بسیاری از حسگرهای شیمیایی مقاوم در برابر گاز دی اکسید کربن، با استفاده از ترکیب‌های جدید، حساسیت بیشتری را در مقایسه با اکسیدهای فلزی جداگانه نشان داده‌اند، اما پارامترهای حساس مانند پایداری و گزینندگی در حضور گازهای متداول اکسیدکننده‌ی مشترک به ندرت گزارش شده‌اند [۴].

ایشی هارا و همکاران پیشنهاد کردند که اکسید نیمه پایدار نوع p از قبیل CuO به آسانی با دی اکسید کربن واکنش نشان می‌دهد تا کربنات مس تشکیل شود، در نتیجه می‌توان ظرفیت خازنی / مقاومتی لایه حساس را در مقایسه با سایر اکسیدهای مشابه مانند NiO، MgO، SiO₂، ZrO₂، CeO₂، La₂O₃ و PbO و ... تغییر داد [۱۸، ۱۹]. علاوه بر این، ترکیب این مواد P/N با فلز نجیب برای حساسیت شیمیایی و الکترونیکی آن‌ها می‌تواند انجام شود. به عنوان مثال، هران^۲ و همکارانش [۲۰] تجزیه و تحلیل ساختاری لایه‌های نازک BaTiO₃-CuO را انجام داده و با تجزیه و تحلیل دریفترس^۳ تایید کردند که حضور کربنات باریم مسئول واکنش در سازوکار سنجش است.

^۱ Ishihara

^۲ Herrán

^۳ DRIFTS analysis

اخیراً، تنویر^۱ و همکاران [۲۱] نشان داده‌اند که CuO می‌تواند به عنوان یک ماده‌ی قابل تشخیص برای دی اکسیدکربن باشد و سازوکار سنجش آن در درجه اول به واکنش‌های برگشت‌پذیر منتهی به تشکیل هیدروکربنات‌های مس استناد می‌شود.

این یک واقعیت شناخته شده است که گاز دی‌اکسیدکربن بسیار پایدار است و برای یک جزء اکسید فلزی تنها تشخیص گزینندگی آن در غلظت پایین بسیار دشوار است [۱۸، ۱۹]. بررسی گسترده اسناد علمی نشان می‌دهد که بیشتر لایه‌های حساس ناهمگون ساختاری P/N، عملکرد حسگر نسبت به گاز دی اکسیدکربن را بهبود بخشیده است. در بین ساختارهای ناهمگون P/N، نیم‌رساناهای اکسید فلزی از نوع N مانند BaTiO₃، ZnO و SnO₂ با اکسیدهای P آلائیده شده از جمله CuO، La₂O₃ و LaOCl مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در ترکیب P/N، اکسید فلزی از نوع N به عنوان ماتریس پایه‌ای انتخاب می‌شود که می‌تواند بر اساس پارامترهای مختلفی از جمله گاف نواری، تابع کار، غلظت حامل بار و ... انتخاب شود. جدول زیر ویژگی‌های مهم برخی از اکسیدهای فلزی نوع n را به طور خلاصه بیان می‌کند.

جدول ۱-۳. ویژگی‌های مهم برخی از اکسیدهای فلزی نوع n

MOS	Band-gap(ev)	Work function(ev)	Charge carrier concentration(cm ⁻³)
ZnO	۳/۳[۲۳]	۵/۳[۲۳]	~ ۱۰ ^{۱۶} -۱۰ ^{۱۷} [۲۲]
SnO ₂	۳/۵[۲۳]	۴/۵[۲۳]	~ ۳/۱×۱۰ ^{۱۷} - ۲/۴×۱۰ ^{۱۸} [۲۴]
BaTiO ₃	۳/۳[۲۶]	۴[۲۶]	~ ۷×۱۰ ^{۲۱} cm ^{-۳} [۲۵]

از جدول (۱-۳) می‌توان مشاهده کرد که اگر چه شکاف نواری کم و بیش یکسان است، اما تفاوت در تابع کار و غلظت حامل بار وجود دارد؛ بنابراین، جالب است که مطالعه اثر این پارامترها بر عملکرد و سازوکار

^۱ Tanvir

سنجش دی‌اکسیدکربن با استفاده از لایه‌های حساس ساخته شده از ترکیب‌های P/N که در آن اکسید فلزی از نوع P ثابت است، مورد مطالعه قرار گیرد.

۲-۳ اهمیت و ویژگی اکسید روی در حسگر گازی

اکسید روی (ZnO) یک ماده ی نیم‌رسانا با گاف نواری گسترده ($E_g = 3.37 \text{ eV}$)، به دلیل داشتن زیست سازگاری خوب، تحرک الکترونیکی بالا، هزینه‌ی کم، سادگی در تولید و سپس خواص سنجش عالی در قبال گازهای مختلف اکسند و کاهنده مورد توجه قرار گرفته است. گزارش‌های بسیاری در مستندات علمی مربوط به استفاده از ماده‌ی نانو ساختاری ZnO با ریخت‌شناسی‌های متنوع برای تشخیص چندین گاز از جمله CO_2 ، NO_2 ، LPG، CO، H_2S و NH_3 ارائه شده است [۲۷].

علاوه بر این، ZnO به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد برای تشخیص ترکیبات آلی فرار مانند اتانول، استون، فرمالدئید، بنزن و تولوئن شناخته شده است. با وجود برخی تحقیقات و مطالعات در زمینه ماده حسگری ZnO، نشان می‌دهد که این ماده به صورت خالص برای تشخیص دی‌اکسیدکربن ضعیف است [۲۷].

۳-۳ تاثیر کاتالیست در حسگرهای گازی

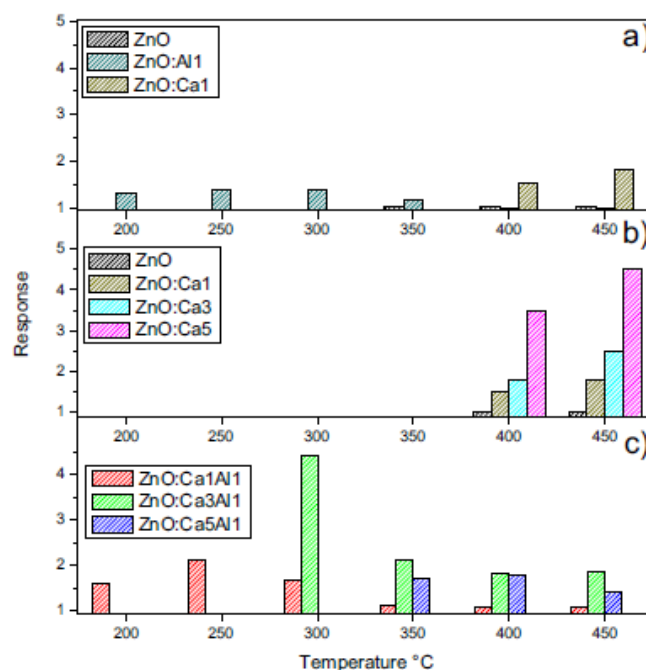
تاثیر کاتالیست کلسیم و آلومینیوم بر اکسیدروی در حسگری گاز دی‌اکسیدکربن

دهاوری^۱ و همکاران [۲۷]، نشان دادند که ZnO همراه با کاتالیست کلسیم در مقایسه با ZnO خالص می‌تواند پاسخ حسگری به دی‌اکسیدکربن را بهبود بخشد. همچنین مشاهده کردند که کلسیم به عنوان یک ماده‌ی کاتالیستی در اکسیدروی باعث افزایش جذب دی‌اکسیدکربن در دستگاه‌های سنجش گاز می‌گردد؛

^۱ Dhahri

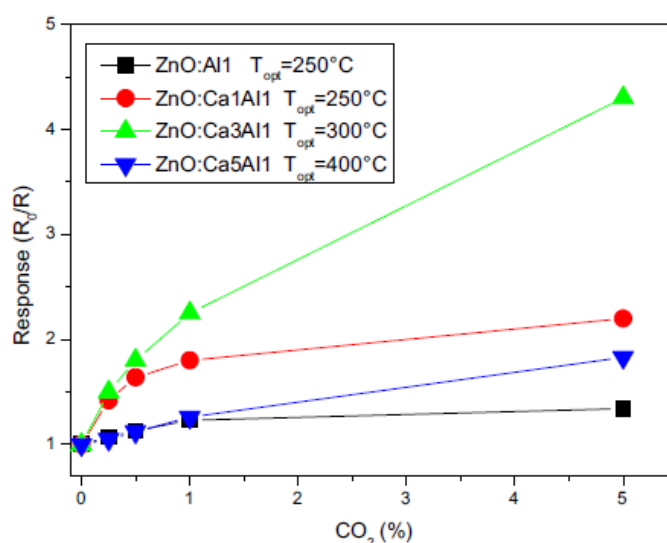
و این افزایش حساسیت مربوط به افزودن Ca در ZnO است. با این حال، حضور کلسیم منجر به افزایش زیاد مقاومت الکتریکی ZnO شده و عملکرد حسگر را در دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد محدود می‌کند (محدودیت و نقص در حسگر است که در دماهای پایین عمل نمی‌کند) به همین دلیل، برای گسترش دامنه عملیات حرارتی و دستیابی به شرایط کار مناسب‌تر برای حسگر CO₂، در کنار Ca کاتالیست Al را اضافه کردند، تا دمای عملیاتی لایه حساس کاهش یابد. در حقیقت نشان دادند که ناخالصی آلومینیوم مقاومت الکتریکی ZnO را کاهش می‌دهد، بنابراین وجود این نوع ناخالصی امکان کار در دماهای پایین‌تر را فراهم می‌کند.

دهاوری و همکاران اکسیدروی را به همراه ناخالصی‌های Ca و Al به ترتیب با مقادیر (۱ درصد) و (۵-۱ درصد) در نظر گرفتند. چنانکه در شکل (۳-۱) نشان داده شده است حسگر بهینه شده بر اساس ZnO همراه با ۳٪ ناخالصی Ca و ۱٪ ناخالصی Al بهترین حساسیت نسبت به گاز CO₂ را از خود نشان داد، افزایش سرعت پاسخ و کاهش دمای کار تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد از ویژگی‌های این حسگر بود.



شکل ۳-۱. پاسخ حسگرها به ۵٪ گاز CO₂ در دماهای متفاوت برای نسبت‌های مختلف ناخالصی Al: Ca در اکسیدروی

شکل (۲-۳) منحنی‌های پاسخ حسگرهای مورد بررسی در دمای کارکرد مطلوب آن‌ها را نشان می‌دهد. حسگرهای ZnO همراه با ۱٪ ناخالصی Ca و ۱٪ ناخالصی Al پاسخ خوبی دارند و در دمای پایین کار می‌کنند اما اثر اشباع برای غلظت‌های CO₂ بالاتر از ۱٪ نشان داده شده است. حداکثر پاسخ توسط حسگر ZnO همراه با ۳٪ ناخالصی Ca و ۱٪ ناخالصی Al که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کار می‌کند قابل مشاهده می‌باشد.

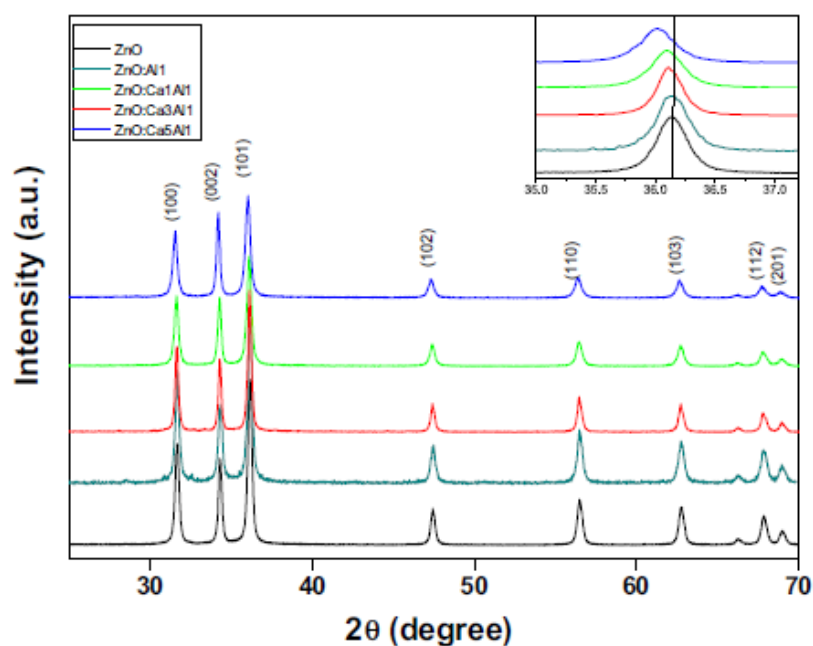


شکل ۲-۳. منحنی‌های پاسخ حسگرهای خالص و ناخالص به عنوان تابعی از غلظت CO₂ در دمای عملکرد بهینه آن‌ها.

پراش اشعه ایکس

در تجزیه و تحلیل XRD نشان دادند قله‌ی اصلی همه‌ی نمونه‌ها در محدوده ۳۲-۴۰° قرار دارد و ساختار بلوری آن‌ها شش‌وجهی است و دارای طبیعت بلوری بالایی هستند. هیچ قله‌ی اضافی نسبت به نمونه‌ی خالص در نمونه‌های کاتالیستی مشاهده نشد. با این وجود، با افزایش مقدار کلسیم، یک تغییر جزئی در قله‌های XRD به سمت زوایای کمتر مشاهده می‌شود (شکل ۳-۳). این رفتار، برای افزودن ناخالصی کلسیم در ZnO است که می‌تواند به دلیل تفاوت در اندازه یون روی با کلسیم باشد.

با استفاده از معادله‌ی شرر، متوسط اندازه‌ی بلورک را برای قله‌ی (۱۰۱) تخمین زدند. متوسط اندازه‌ی بلورک، با افزایش ناخالصی کلسیم در محدوده‌ی ۵۰-۶۰ نانومتر کاهش می‌یابد.

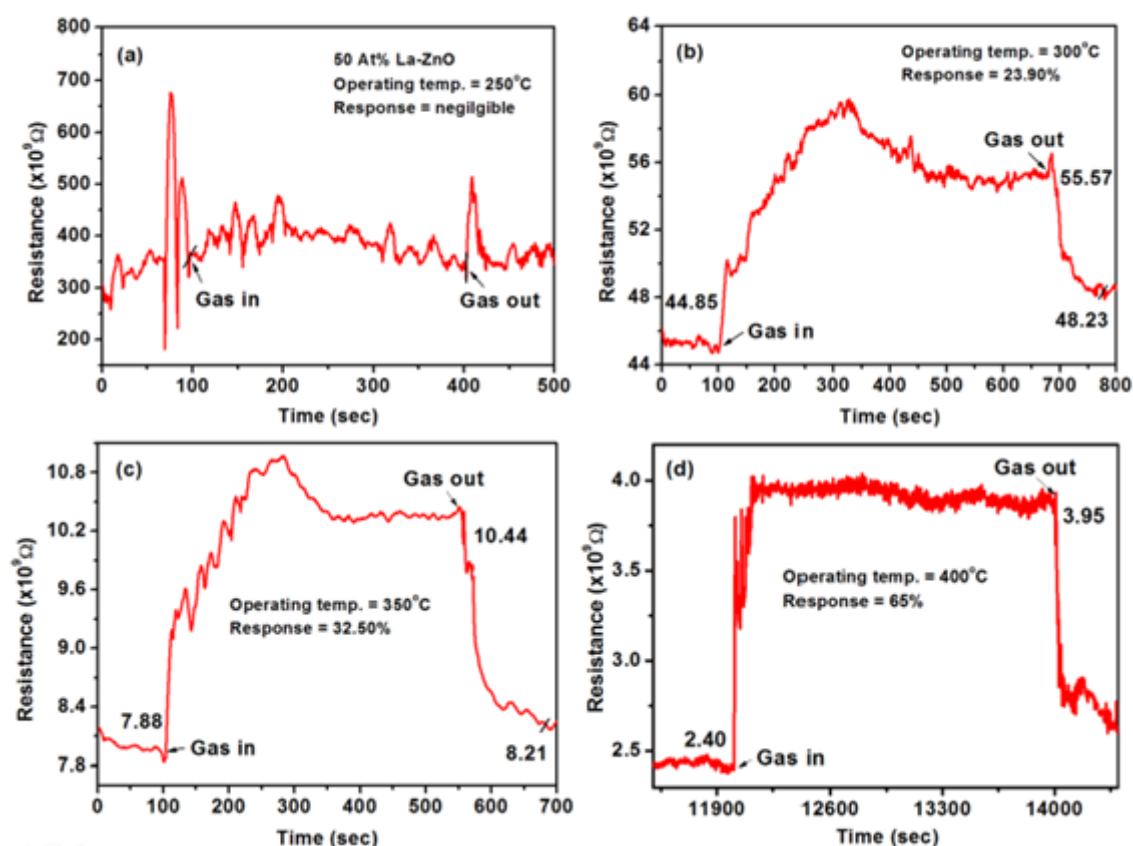


شکل ۳-۳. طیف‌سنجی پراش پرتو X از نانو ذرات ZnO خالص و همراه درصدهای مختلف ناخالصی

تاثیر کاتالیست لانتانیم بر اکسید روی در حسگری گاز دی‌اکسیدکربن

جئونگ^۱ و همکاران، از نانو پودر اکسید روی همراه با ۵۰ درصد کاتالیست La به عنوان ماده‌ی نیم‌رسانای مناسب برای تشخیص دی‌اکسیدکربن استفاده کرده‌اند. مقاومت نیم‌رسانا به طور ناگهانی با قرار گرفتن در معرض این گاز افزایش یافته است. این پاسخ مبتنی بر اکسیداسیون دی‌اکسیدکربن توسط اکسیژن جذب شده بر روی سطح ماده بود که به دلیل انتقال بار بین اکسیژن و ماده‌ی حسگری باعث تغییر در مقاومت ماده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل (۳-۴) مشاهده می‌شود که حسگر مذکور در مقایسه با ZnO خالص در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد پاسخ بهتری از خود نشان داده است و در جدول (۳-۲) مقایسه پاسخ CO₂ به نانو پودر ZnO همراه با مقادیر مختلف کاتالیست La قابل مشاهده می‌باشد [۲۸].

^۱ Jeong

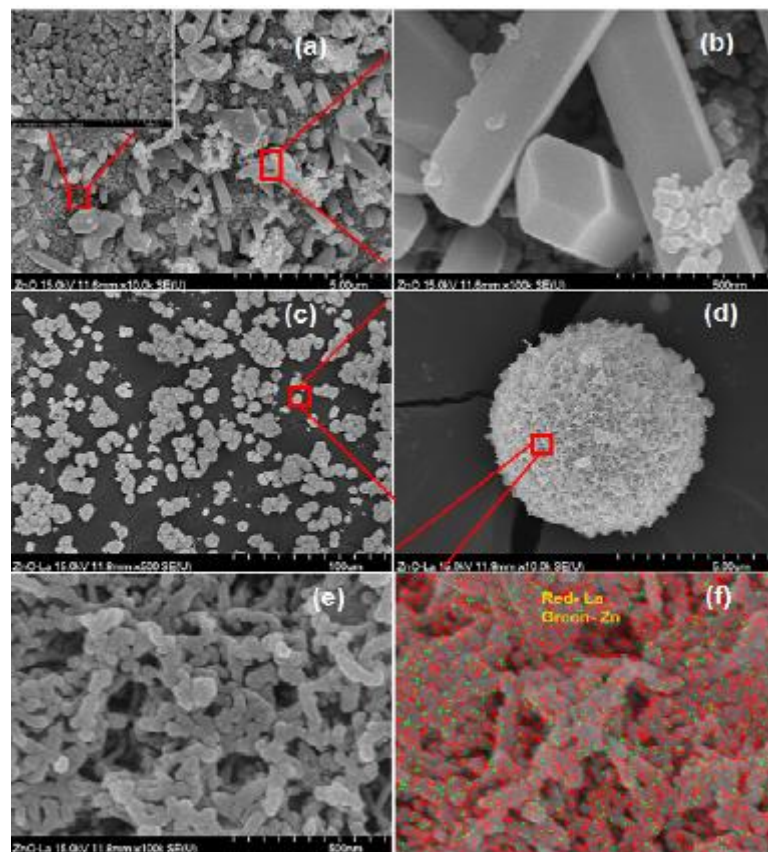


شکل ۳-۴. نمایش مقاومت نانو پودر اکسید روی با ۵۰ درصد کاتالیست La در معرض گاز دی اکسید کربن در دماهای مختلف

جدول ۳-۲. مقایسه پاسخ CO₂ به نانو پودر ZnO همراه با مقادیر مختلف کاتالیست La

Material	Operating temp (°C)	CO ₂ (ppm)	Sensor Response (%)	Response time	Recovery time
SnO ₂ -LaOCl	۴۲۵	۲۰۰۰	۳۸	-	-
SnO ₂ -La ₂ O ₃	۴۰۰	۲۰۰۰	۳۸	-	-
La _{1-x} Sr _x FeO ₃	۳۸۰	۲۰۰۰	۲۵	۱۱ m	۱۵ m
PEDOT-BPEI	R.T	۱۰۰۰	۳/۲	-	۱ h
CdO	۲۵۰	۵۰۰۰	۱/۷	۲۰۰ s	۳۰۰ s
Ag-BaTiO ₃ -CuO	۲۵۰	۵۰۰۰	۲۸	۱۵ m	۱۰ m
CuO-Cu _x Fw _{3-x} O ₄	۲۵۰	۵۰۰۰	۵۰	۹/۵ h	-
Gd ₂ O ₃	۴۷۰	۱۰۰۰۰	۳/۹	-	-
50% La-loaded ZnO	۴۰۰	۵۰۰۰	۶۵	۹۰ s	۳۸ s

مطالعات (SEM) ریخت‌شناسی بسته به حضور یا عدم حضور کاتالیست La متفاوت است. در شکل (۳-۵) (a) تصاویر در مقیاس بزرگ و کوچک از نمونه‌ی ZnO خالص را نشان می‌دهد. همانطور که در بزرگ‌نمایی تصاویر مذکور نشان داده شده است نمونه عمدتاً از نانومیل‌ها با اشکال منظم و همراه با چند ذره‌ی کروی تشکیل شده است که در آن قطر ذرات کروی در ابعاد حدود ۳۰ تا ۴۰ نانومتر هستند. شکل (۳-۵) (b) یک تصویر بزرگ‌نمایی از یک نانومیل منحصراً به فرد را نشان می‌دهد. بیشتر نانومیل‌ها یکنواخت بودند و قطر در کل طول میله ثابت است. قطر نانومیل‌ها ۳۰۰ نانومتر بود و طول آن‌ها می‌تواند تا چندین میکرومتر باشد.



شکل ۳-۵. تصاویر SEM از نمونه‌ی ZnO خالص و ZnO همراه با ۵۰ درصد کاتالیست La

شکل (۳-۵) (c, d) و (e) تصاویر SEM با وضوح پایین برای اکسیدروی همراه با ۵۰ درصد کاتالیست La را نشان می‌دهند. جالب توجه است، وجود ۵۰٪ ناخالصی La در ZnO ریخت‌شناسی گل مانند را نمایش می‌دهد. اندازه گل در محدوده ۳-۴ میکرومتر بود. هر گل منحصراً به فرد دارای یک ریخت‌شناسی متخلخل

متشکل از نانو ذرات کروی با اندازه متوسط ۲۵ نانومتر است. تخلخل بالای ریخت‌شناسی گل مانند می‌تواند تعداد بیشتری از مکان‌های جذب برای مولکول‌های گازی را ارائه دهد که ممکن است واکنش گاز هدف را با اکسیژن جاذب سطح بهبود بخشد. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که نمونه ۵۰٪ ناخالصی La در اکسیدروی نسبت به سایر نمونه‌ها برای کاربردهای سنجش گاز بهتر باشد.

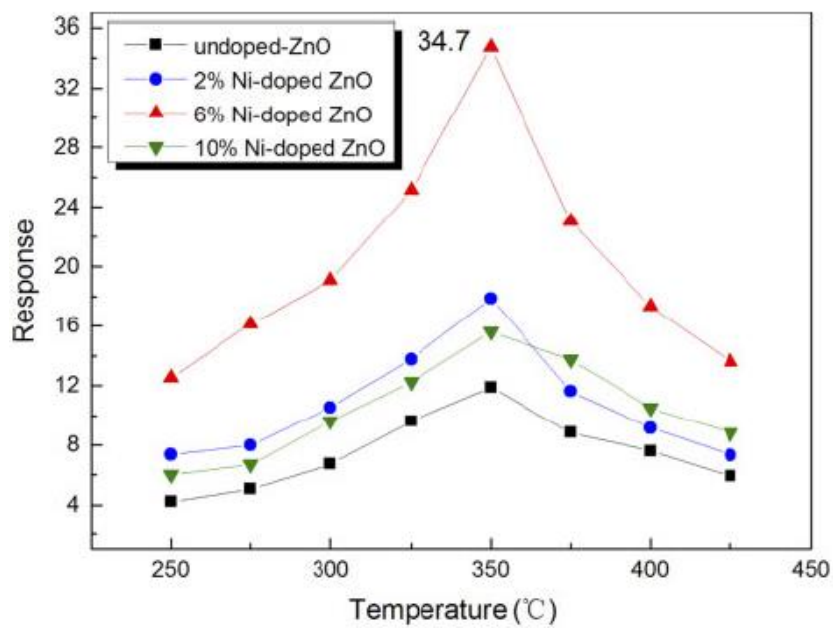
تأثیر کاتالیست نیکل بر ساختار اکسید روی در حسگری گاز C_2H_2

در سال ۲۰۱۵ چین‌وگائو^۱ و همکاران [۲۹] قطعه حسگری متشکل از نانومیله‌های اکسیدروی خالص و اکسیدروی همراه با ناخالصی نیکل که با استفاده از روش هیدروترمال ساده سنتز کرده بودند برای آشکارسازی گاز C_2H_2 بکار بردند. چنانکه در شکل (۳-۶) نشان داده شده است با افزایش دما، حساسیت همه‌ی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. سازوکار حساسیت در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد وجود داشت و سپس با افزایش بیشتر دمای عملیاتی، حساسیت کاهش می‌یابد.

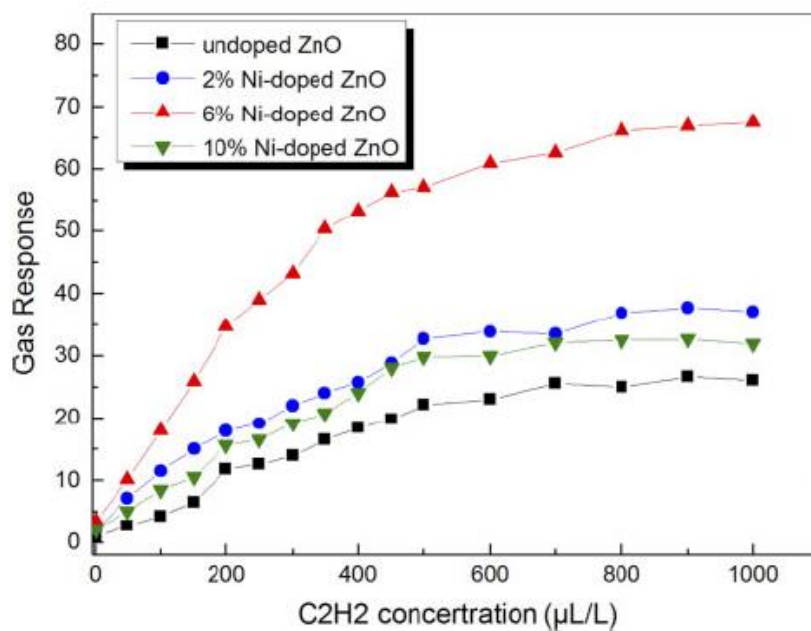
تمام حسگرهای ساخته شده از ZnO همراه با ناخالصی نیکل نسبت به حسگر ZnO خالص پاسخ (زمان پاسخ) بهتری در معرض گاز C_2H_2 نشان دادند و بهترین حالت مربوط به ZnO همراه با ۶٪ ناخالصی نیکل می‌باشد. وجود بیش از حد کاتالیست Ni منجر به کاهش حساسیت به دلیل سطح ویژه کمتر و تراکم بالای انباشت خواهد شد.

شکل (۳-۷) پاسخ گاز C_2H_2 به مواد سنجشی را در زیر مجموعه‌ای از غلظت‌های گاز از $1 \mu L L^{-1}$ تا LL $1000 \mu^{-1}$ در دمای عملیاتی ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. پاسخ گاز C_2H_2 تقریباً به صورت خطی از غلظت $200 \mu L L^{-1}$ شروع به افزایش می‌کند و بیشترین پاسخ مربوط به ZnO همراه با ۶٪ ناخالصی نیکل می‌باشد.

^۱ Chen, W.G



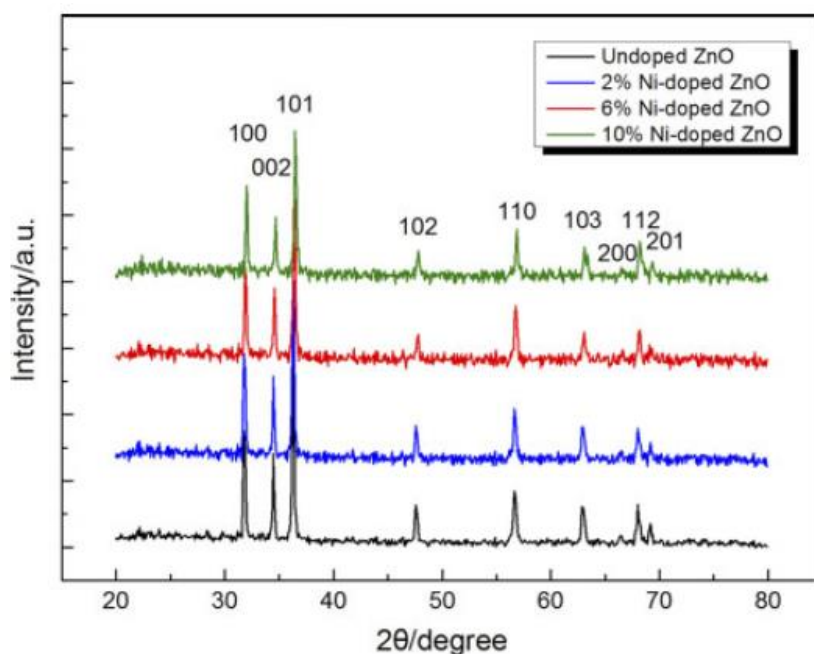
شکل ۳-۶. حساسیت حسگرهای گازی ZnO خالص و ناخالص در دماهای کار مختلف



شکل ۳-۷. پاسخ به غلظت‌های مختلف از $1 \mu\text{L/L}$ تا $1000 \mu\text{L/L}$

پراش اشعه ایکس

قله‌های پراش در تمام نمونه‌ها به خوبی بر روی ساختار استاندارد ZnO خالص قرار دارند که نشان می‌دهد یون Ni با موفقیت محل شبکه ZnO را اشغال کرده است و هیچ فاز ثانویه یا رسوب در نمونه‌ها وجود نداشت. اگر چه ناخالصی ساختار بلوری را تغییر نمی‌دهد، اما قله‌ی (۱۰۱) به دلیل وجود ناخالصی نیکل به سمت زاویه‌ی بالاتر پیشروی کرده است. این تغییر در زاویه‌ی قله به دلیل کوچک‌تر بودن شعاع یونی موثر نیکل Ni^{2+} (۰/۶۸Å) نسبت به Zn^{2+} (۰/۷۴Å) می‌باشد.



شکل ۳-۸. الگوهای مختلف پراش پرتوی ایکس از ZnO خالص و ZnO با ناخالصی نیکل

تأثیر کاتالیست نیکل و استرانسیوم بر ساختار اکسیدروی در حسگری گاز دی

اکسیدکربن و کربن مونوکسید

در سال ۲۰۱۶ شیراگ^۱ و همکاران [۳۰] نانو ذرات اکسیدروی خالص و اکسیدروی به همراه ناخالصی‌های نیکل و استرانسیوم را با استفاده از روش ساده‌ی شیمیایی مرطوب سنتز کردند. مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده نشان داد که تمام آن‌ها ساختار شش‌وجهی ZnO خالص را حفظ کردند. از قله (۰۰۲) برای محاسبه اندازه‌های متوسط بلورک استفاده شد و نتایج برای همه‌ی نمونه‌ها در جدول (۳-۳) نشان داده شده است. تفاوت قابل توجهی در اندازه‌ی بلورک در بین نمونه‌های مختلف دیده نشد.

جدول ۳-۳. محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک برای نمونه‌های مختلف

نمونه	اندازه‌ی بلورک (nm)
ZO	۸۵/۸
Ni5ZO	۸۵/۱
Ni10ZO	۸۱/۵
Sr4ZO	۸۴/۴
Sr8ZO	۸۶/۰

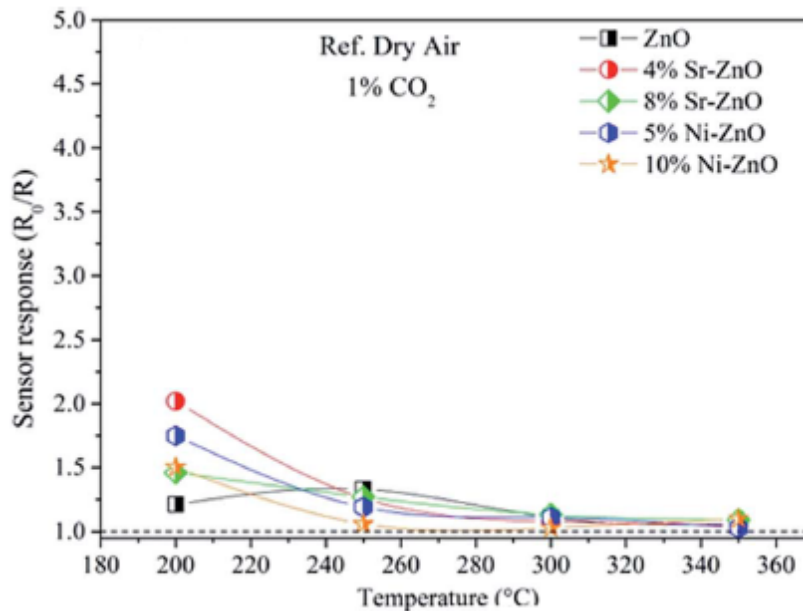
در شکل‌های (۳-۹) و (۳-۱۰) پاسخ‌های ثبت شده در دماهای مختلف برای حسگرهای خالص و ناخالص به ترتیب در معرض ۱٪ گاز CO₂ و ۲۰۰ ppm گاز CO قابل مشاهده است.

حسگرهای ZnO با ناخالصی Sr به عنوان حسگرهای انتخابی CO₂ در دمای عملیاتی ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کار می‌کنند. حسگر دارای ۵ درصد ناخالصی Ni پاسخ بیشتری نسبت به نمونه‌ی ۱۰ درصد ناخالصی Ni نشان می‌دهد. این پاسخ با مقاله‌ی قبل مطابقت دارد.

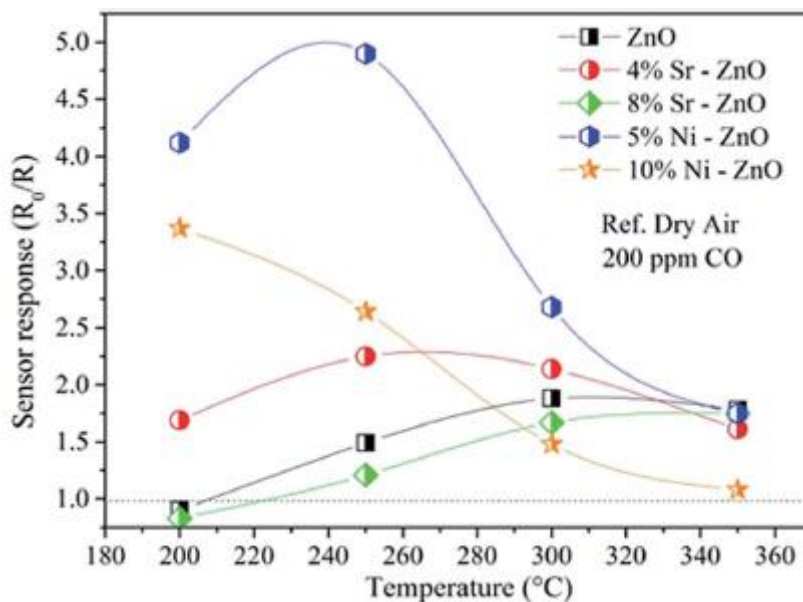
در دمای ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، همه حسگرها واکنش بیشتری به گاز CO در مقایسه با گاز CO₂ از خود نشان دادند. با بررسی روند پاسخ به گازهای هدف مشاهده می‌شود که پاسخ به گاز CO برای حسگرهای

^۱ Shirage

کاتالیستی Ni نسبت به حسگر ZnO خالص و حسگرهای کاتالیستی Sr بیشتر است و با کاهش دما پاسخ افزایش می‌یابد. در دمای ۲۵۰-۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، پاسخ آن‌ها بیش از سه برابر حسگر ZnO خالص است. از این رو، وجود ناخالصی Ni باعث افزایش چشمگیر خصوصیات سنجش گاز نسبت به CO می‌شود.



شکل ۳-۹. حساسیت حسگر به ۱٪ گاز CO₂ در دماهای مختلف



شکل ۳-۱۰. حساسیت حسگر به ۲۰۰ppm گاز CO در دماهای مختلف

تأثیر کاتالیست نقره بر ساختار اکسیدروی

نقره توانایی آن را دارد که در درون شبکه اتمی از دانه خارج شده و در مجاورت مرز دانه‌ها نیز قرار می‌گیرد. تحقیقاتی در ارتباط با قرار گرفتن نقره به عنوان پذیرنده با تراز عمیق 0.23 eV و 0.2 eV در بالای نوار ظرفیت انجام شده است. از طرفی این اتم می‌تواند عامل مناسبی برای تولید ماده نوع p باشد.

در این بخش برای نشان دادن تغییرات پارامترهای الکتریکی که اتم‌های Ag می‌توانند در زمان ورود خود به ساختار ZnO در حین سنتز موجب شوند، گزارش‌هایی از چندین تحقیق انجام شده ارائه می‌شود [۳۱].

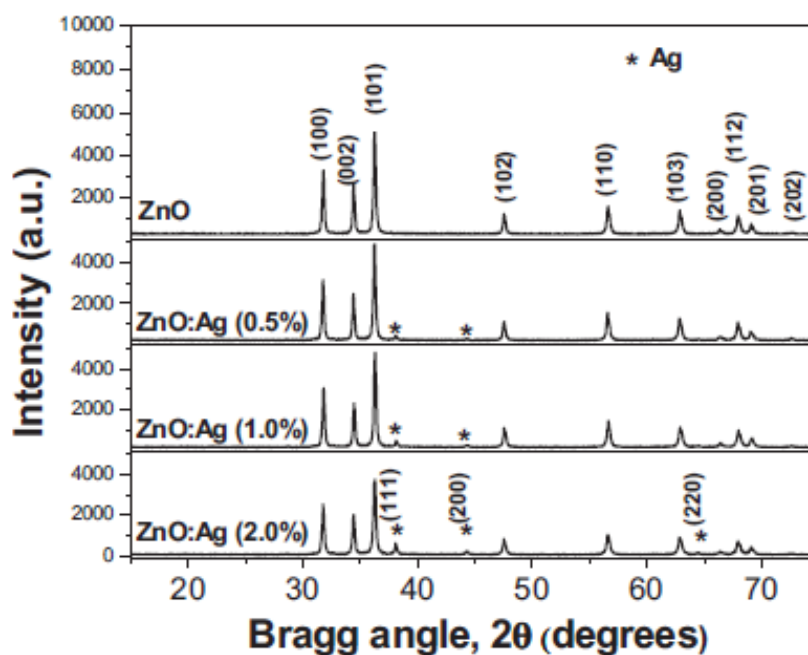
دنگ آر^۱ و همکاران گزارش کرده‌اند که با در نظر گرفتن دماهای متفاوت لایه نشانی بر لایه‌های نازک ZnO همراه با کاتالیست Ag، هر دو نوع ماده n و p حاصل شده است. در این روش به لایه‌های نازک ZnO کاتالیست Ag اضافه گردیده و سپس تحت حرارت قرار گرفته است و در محیط شامل گاز اکسیژن بررسی شده‌اند [۳۲].

غلظت حامل‌های بار و مقاومت لایه‌های نازک حاصل شده در دماهای مختلف لایه نشانی با یکدیگر متفاوت هستند [۳۲]. لایه به دست آمده در دمای 300°C رسانش نوع n را از خود بروز می‌دهد که در آن غلظت و تحرک حامل‌های بار به ترتیب $10^{18}\text{ cm}^{-3} \times 2/8$ و $45/55\text{ cm}^2/\text{Vs}$ می‌باشد. مشخص کردن نوع حامل‌های بار در دمای 350°C بسیار دشوار بود.

زمانی که دمای 450°C و 400°C به دست می‌آید رسانش لایه‌های نازک به نوع p تغییر می‌کند. در این حالت غلظت حفره‌ها، تحرک و مقاومت لایه‌های اکسیدروی همراه با کاتالیست Ag به ترتیب برابر با $10^{18}\text{ cm}^{-3} \times 1/2$ و $30/3 - 2/48\text{ cm}^2/\text{Vs}$ می‌باشد. از طرفی وقتی دمای 500°C به دست آید رسانش لایه‌ها به نوع n تبدیل می‌شود و غلظت الکترون‌ها به $3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ می‌رسد [۳۲].

^۱ Deng, R

زفرینو^۱ و همکاران [۳۳] در الگوهای XRD نانو ذرات اکسیدروی سنتز شده همراه با درصدهای مختلف کاتالیست نقره مشاهده کردند، همه نمونه‌ها بلوری بوده و دارای ساختار شش‌وجهی می‌باشند. نمونه‌های همراه با کاتالیست نقره سه قله‌ی پراش اضافی در صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) را نشان دادند. با افزایش ناخالصی در ساختار ZnO شدت قله‌های پراشیده شده کاهش و پهنای آن‌ها افزایش می‌یابد. کاهش تبلور و تغییر موقعیت قله‌های اصلی پراش نشان‌دهنده ترکیب یون‌های Ag^+ در محل‌های شبکه ZnO از طریق جایگزینی یون‌های Zn^{2+} و همچنین بزرگ‌تر بودن شعاع یونی موثر Ag^+ ($1/26 \text{ \AA}$) نسبت به Zn^{2+} ($0/74 \text{ \AA}$) است.



شکل ۳-۱۱. الگوهای XRD از نانو ذرات ZnO خالص و ناخالص

^۱ Zeferino

تأثیر کاتالیست‌های مختلف بر اکسید قلع در حسگری گاز دی‌اکسید گوگرد

اضافه کردن کاتالیست مناسب / اصلاح‌کننده به لایه‌ی اکسید فلزی حساسیت نسبت به گازهای مختلف را افزایش می‌دهد. تحقیقاتی برای ساخت حسگرهای گاز SO_2 با استفاده از یک لایه‌نازک SnO_2 با کاتالیست اکسید فلزهای مختلف (V_2O_5 ، MgO ، NiO ، CuO ، PdO) در فرم کلاسترهای نقطه‌ای ۱۰ نانومتری با قطر ۶۰۰ میکرومتر توسط تیاگی^۱ و همکاران انجام شده است؛ که در ادامه برخی نتایج آن بیان می‌شود [۳۴].

ریخت شناسی سطح

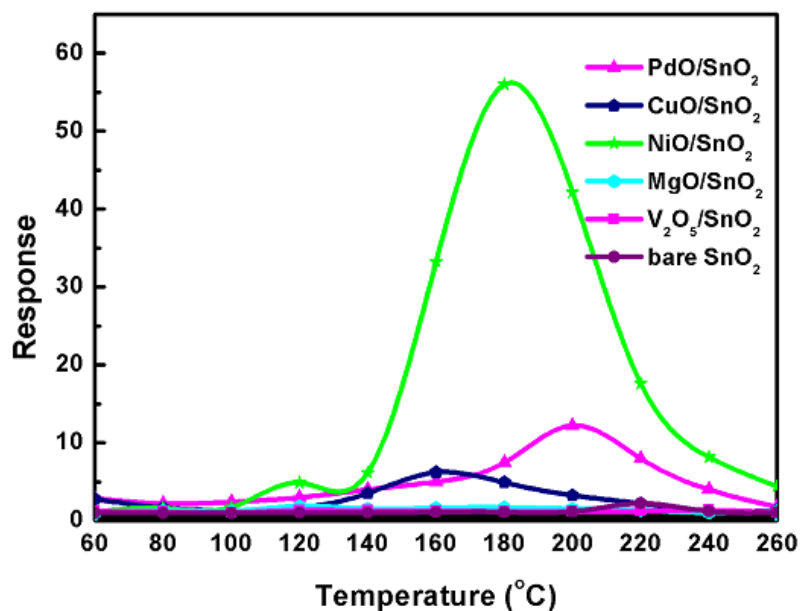
مطالعات SEM برای تایید حضور نانو خوشه‌های اکسید فلزی، روی سطح لایه‌نازک SnO_2 انجام شد. حضور نانو ترک‌ها (ریخت شناسی متخلخل) بر روی سطح لایه‌نازک SnO_2 دیده می‌شود. وجود ذرات کوچک از خوشه‌های NiO و PdO برای پاسخ افزایش یافته سودمند است.

پاسخ گاز

شکل (۳-۱۲) تغییرات پاسخ را برای ساختارهای مختلف حسگر SnO_2 خالص (لایه SnO_2) و SnO_2 همراه با کاتالیست‌های مختلف (PdO ($\text{PdO} / \text{SnO}_2$))، (CuO ($\text{CuO} / \text{SnO}_2$))، (NiO ($\text{NiO} / \text{SnO}_2$))، (MgO ($\text{MgO} / \text{SnO}_2$)) و (V_2O_5 ($\text{V}_2\text{O}_5 / \text{SnO}_2$)) به عنوان تابع دما نسبت به ۵۰۰ ppm گاز SO_2 نشان می‌دهد.

^۱ Tyagi

دهد. در ابتدا پاسخ گاز با افزایش دما افزایش می‌یابد و حداکثر مقدار را در یک دمای خاص به نام دمای عملیاتی (T_{opt}) به دست می‌آورد. در دمای بالاتر (فراتر از T_{opt})، پاسخ گاز شروع به کاهش می‌کند.

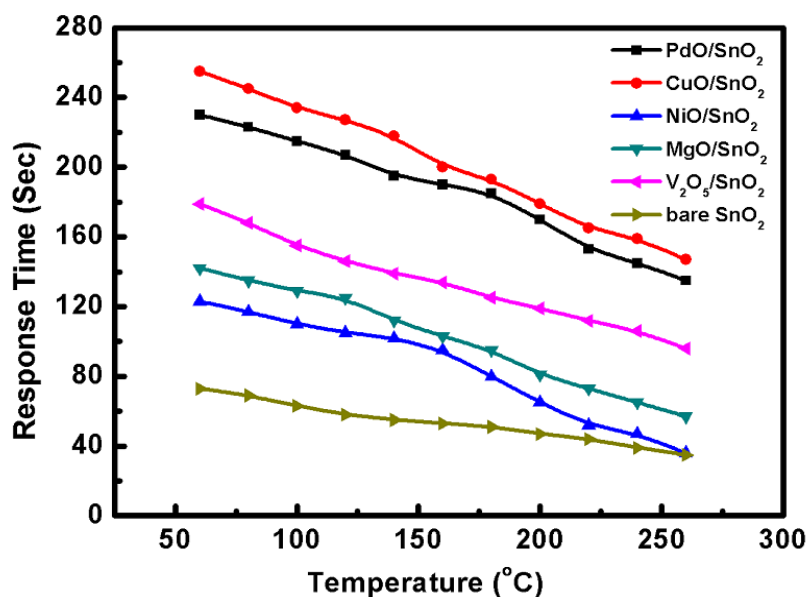


شکل ۳-۱۲. تغییرات پاسخ را برای ساختارهای مختلف حسگر یعنی SnO₂ (لایه SnO₂) و SnO₂ همراه با نانو خوشه‌های اکسید فلزی مختلف

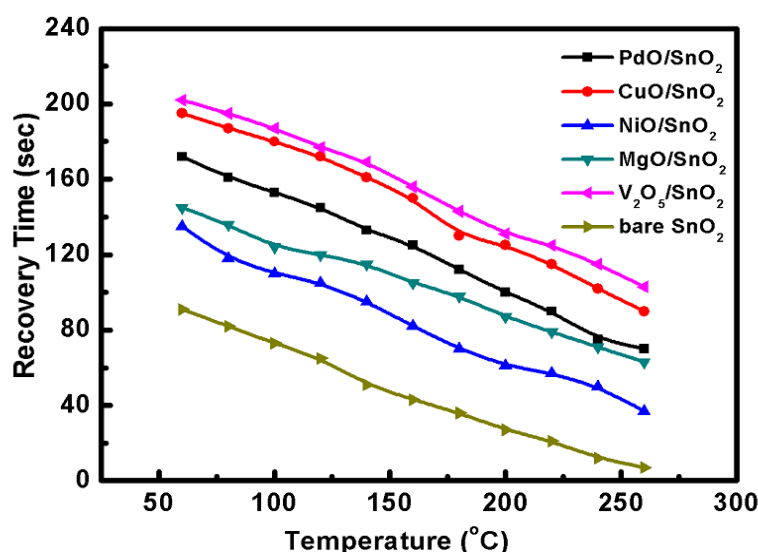
حسگر SnO₂ خالص یک پاسخ $\sim 1/33$ را در دمای عملیاتی ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. ادغام نانو خوشه‌های PdO، CuO، NiO، MgO و V₂O₅ با لایه نازک SnO₂ پاسخ حسگر را بهبود می‌بخشد. پاسخ افزایش یافته ~ 56 برای لایه نازک SnO₂ همراه کاتالیست NiO در دمای عملیاتی نسبتاً پایین (۱۸۰ درجه سانتی‌گراد) به دست می‌آید. حسگر CuO / SnO₂ یک پاسخ ~ 6 در $T_{opt} = 160$ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد.

زمان پاسخ و زمان بازیابی

شکل‌های (۳-۱۳) و (۳-۱۴) به ترتیب تغییرات زمان پاسخ و زمان بازیابی برای تمام حسگرها نسبت به شکل‌های (۳-۱۳) و (۳-۱۴) با دما را نشان می‌دهند. کاهش مداوم در زمان پاسخ و بازیابی با افزایش دما برای تمام ساختارهای حسگر آماده شده دیده می‌شود. این ممکن است به دلیل جذب سریع و دفع مولکول‌های گاز SO_2 بر روی سطح حسگر در دمای بالاتر باشد. همچنین در این شکل‌ها مشاهده می‌شود که ادغام نانو ذرات اکسیدهای فلزی مختلف با سطح لایه نازک SnO_2 باعث افزایش زمان پاسخ و زمان بازیابی می‌شود [۳۵]. حسگر با ساختار NiO/SnO_2 سرعت واکنش سریع (۸۰ ثانیه) و سرعت بازیابی (۷۰ ثانیه) را در بالاترین حد و در ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به سایر حسگرها نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۳. تغییرات زمان پاسخ برای تمام حسگرها نسبت به ۵۰۰ ppm از گاز SO_2 با دماهای متفاوت

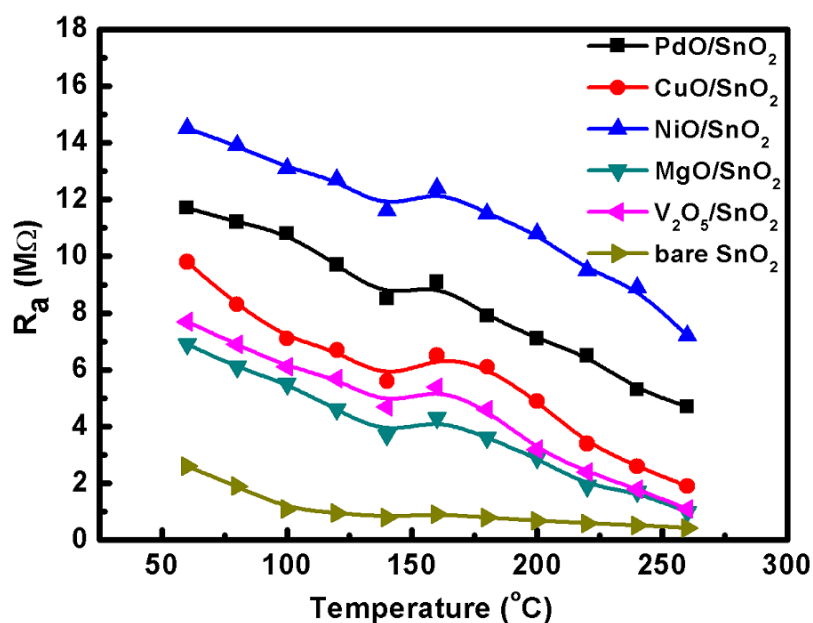


شکل ۳-۱۴. تغییرات زمان بازیابی برای تمام حسگرها نسبت به ۵۰۰ ppm از گاز SO₂ با دماهای مختلف

سازوکار حساسیت: تعامل گاز دی اکسید گوگرد با حسگر اکسید قلع

پاسخ تقویت شده‌ی حسگر، برای حسگرهای دارای کاتالیست‌های نانو خوشه‌ای به واسطه افزایش همزمان مقدار R_a و کاهش R_g مشاهده شده است. تغییر مقدار R_a با ادغام کاتالیست‌های مختلف ممکن است ناشی از تشکیل ناحیه بار فضایی در فصل مشترک‌های ناهمگون لایه‌ی SnO₂ نوع n با خواص نانو اکسید فلزی نوع p باشد. تغییرات مشاهده شده در R_a مطابق با تفاوت تابع کار (Φ_p) کاتالیست‌های مختلف با توجه به لایه نازک SnO₂ است. تابع کار PdO، NiO، CuO، V₂O₅ و MgO به ترتیب ۶/۷ eV، ۵/۷ eV، ۵/۳ eV، ۴/۷ eV و ۴/۲ eV است و نسبت به مقدار مشابه (۴/۱۸ eV) برای SnO₂ بالاتر است.

کاهش مداوم در مقدار R_a با افزایش دما برای تمام حسگرهای آماده شده به علت ماهیت نیمرسانا SnO₂ است. یک قله‌ی کوچک (افزایش در R_a) در شکل (۳-۱۵) برای تمام حسگرها در حدود ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که به تبدیل اکسیژن مولکولی (O₂) به اکسیژن اتمی (2O⁻) مربوط می‌گردد که برای حسگر بدون کاتالیست SnO₂ مشاهده نشده است.



شکل ۳-۱۵. مقادیر مقاومت حسگر SnO₂ در حضور هوا برای کاتالیست‌های مختلف نسبت به دما

تأثیر ضخامت کاتالیست‌های پلاتین بر اکسید قلع در حسگری گاز (LPG)

ویژگی‌های پاسخ حسگری لایه نازک SnO₂ کندوپاش شده به وسیله RF (۹۰ نانومتر) که با خوشه‌های کاتالیست Pt بارگزاری شده است، برای تشخیص گاز مایع LPG^۱ با غلظت ۲۰۰ ppm توسط هاریداس‌دی^۲ و همکاران مورد مطالعه قرار گرفته است؛ که در ادامه نتایج آن تشریح می‌شود [۳۶].

پاسخ حسگر

چنانکه در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است پاسخ حسگر با افزایش دما افزایش می‌یابد و حداکثر مقدار را در یک درجه حرارت خاص نشان می‌دهد (T_{opt}) و پس از T_{opt} پاسخ کاهش می‌یابد. افزایش مشاهده شده در پاسخ حسگر می‌تواند به افزایش مقاومت حسگر (R_a) در هوا یا کاهش مقاومت (R_g) در حضور LPG مربوط باشد و برای عملکرد حسگر تقویت شده اگر تغییرات به طور همزمان رخ دهد مطلوب خواهد

^۱ Liquefied petroleum gas

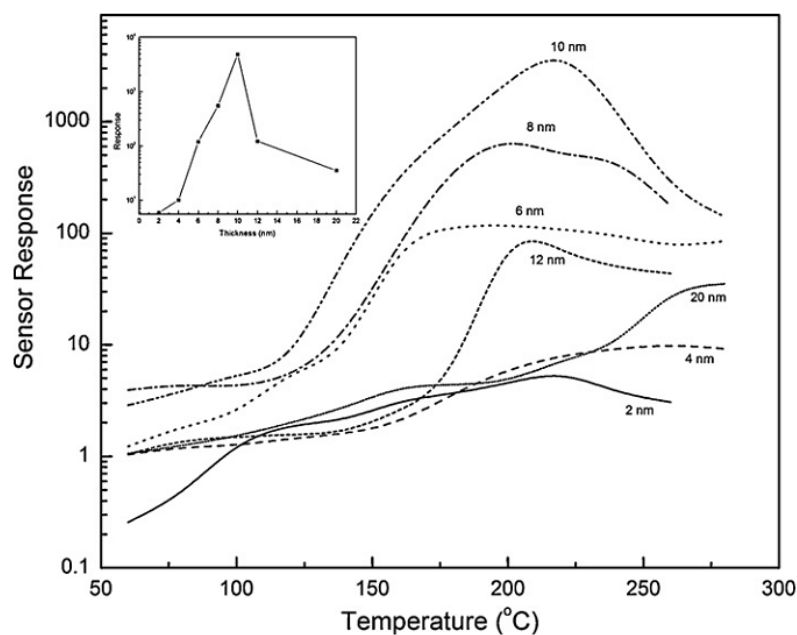
^۲ Haridas, D

بود. در شکل (۳-۱۶) مشخص می‌شود که خصوصیات پاسخ حسگر به شدت به ضخامت خوشه‌های Pt روی سطح لایه نازک SnO_2 بستگی دارد. پاسخ برای ساختارهای حسگر دارای خوشه‌های Pt در محدوده ضخامت ۱۰-۸ نانومتر نسبتاً بالاتر بود. علاوه بر این، دمای عملکرد حسگر نیز نسبتاً پایین‌تر است (220°C).

مقاومت حسگر

مقاومت (R_a) تمام حسگرها در هوا با افزایش دما تا 130°C درجه سانتی‌گراد کاهش مداوم را نشان می‌دهد (شکل ۳-۱۶) و به رفتار نیم‌رسانایی لایه SnO_2 سنجش نسبت داده می‌شود. با این وجود بالای 130°C درجه سانتی‌گراد افزایش مقاومت حسگر با افزایش دما در تمام نمونه‌ها مشاهده شد. مولکول‌های اکسیژن بر روی سطح لایه‌ی SnO_2 جذب می‌شوند که به عنوان یک گیرنده الکترون عمل کرده و یک گونه O_2^- را در سطح آن ایجاد می‌کنند. الکترون‌های موجود در سطح لایه SnO_2 توسط اکسیژن جذب شده به دام می‌افتند.

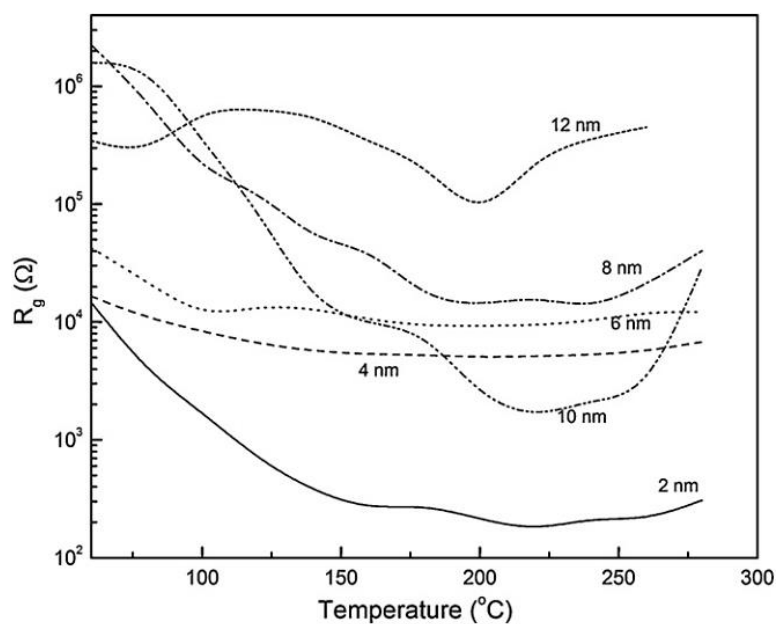
کاهش مشاهده شده در R_a (شکل ۳-۱۶) در دماهای پایین‌تر ($130^\circ\text{C} >$) مربوط به کاهش مقاومت ماده نیم‌رسانا (SnO_2) است. گزارش شده است که در دمای بالاتر ($130^\circ\text{C} <$)، فعالیت اکسیژن در سطح اکسید فلز افزایش یافته و O_2^- به O^- تبدیل می‌شود، بنابراین مقاومت حسگر (R_a) با افزایش دما افزایش می‌یابد (شکل ۳-۱۶). در محدوده‌ی $130-200^\circ\text{C}$ مقاومت حسگر R_a با افزایش ضخامت کاتالیست پلاتین از ۲ به ۸ نانومتر افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش بیشتر ضخامت، کاهش را نشان می‌دهد. افزایش اولیه در مقاومت حسگر به افزایش ضخامت خوشه‌های کاتالیست Pt نسبت داده می‌شود که تابع کار پلاتین (eV ۶/۳۵) در مقایسه با SnO_2 (eV ۴/۱۸) بیشتر است. بارگذاری Pt در لایه SnO_2 به علت انتقال الکترون‌ها از لایه نیم‌رسانای SnO_2 به سمت کاتالیست فلز پلاتین منجر به تشکیل سد بار فضایی در رابط فلز نیم‌رسانا می‌شود.



شکل ۳-۱۶. تغییر پاسخ حسگر به عنوان تابعی از دما برای تمام ساختارهای حسگر تهیه شده (ضخامت متفاوت کاتالیست Pt)

مقاومت (R_g) در حضور ۲۰۰ ppm گاز LPG برای تمام حسگرهای آماده شده با ضخامت‌های مختلف خوشه‌های Pt اندازه‌گیری شده در شکل (۳-۱۷) به عنوان تابعی از دما نشان داده شده است. R_g حسگر در یک درجه حرارت خاص (T_{opt}) به حداقل مقدار کاهش می‌یابد و پس از آن با افزایش بیشتر دما به آرامی افزایش می‌یابد. رفتار مشاهده شده به وضوح نشان می‌دهد که در ابتدا (زیر دمای کار) روند جذب شیمیایی غیرقابل برگشت است و واکنش در دمای بالاتر برگشت‌پذیر می‌شود ($T_{opt} <$). همچنین مشخص شد که مقدار R_g به میزان خوشه‌های کاتالیزور Pt در سطح لایه نازک SnO_2 حسگر بستگی دارد.

ویژگی‌های حسگر مانند زمان پاسخ و زمان بازیابی به دست آمده برای لایه نازک SnO_2 که با خوشه‌های پلاتین (کاتالیست) (نازک ۲-۲۰ نانومتر) برای ۲۰۰ ppm گاز LPG بارگذاری شده است، در جدول (۳-۴) مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۱۷. تغییر مقاومت حسگر (R_g) در حضور LPG به عنوان تابعی از دما برای ضخامت‌های مختلف Pt.

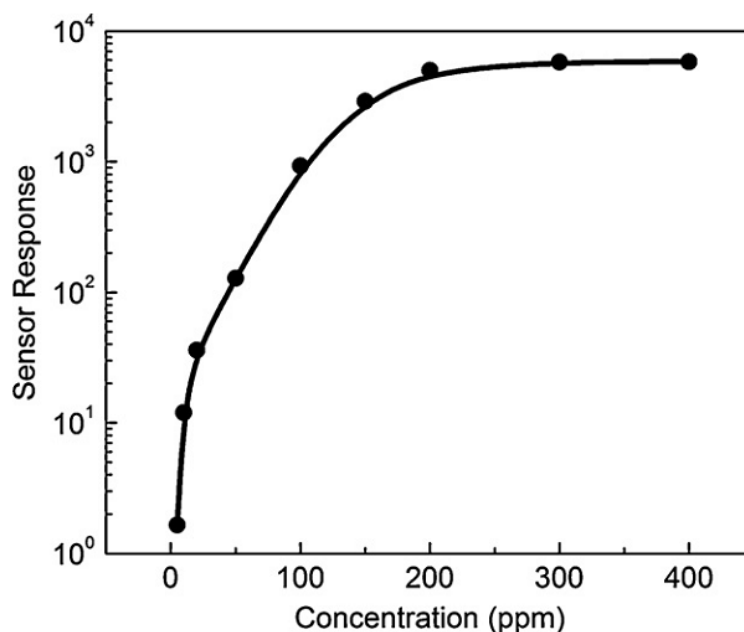
جدول ۳-۴. مشخصات پاسخ حسگر خوشه‌های SnO_2 / Pt با ضخامت متفاوت Pt.

زمان بازیابی (s)	زمان پاسخ (s)	پاسخ حسگر	حسگر $\text{SnO}_2 - \text{Pt}$ (ضخامت Pt (نانومتر))
۴	۲	۶	۲
۱۰	۲	۱۰	۴
۱۰	۲	۱۱۹	۶
۳۴	۱۲	۵۵۵	۸
۴۶	۱۸۱	۴۹۰۹	۱۰
۶۸	۱۴۳	۱۲۳	۱۲
۲۰	۷۹	۳۵	۲۰

از جدول (۳-۴) می‌توان یادآوری کرد که سرعت پاسخ و همچنین زمان بازیابی با کاهش ضخامت کاتالیزور Pt بهبود می‌یابد. حسگر دارای ضخامت بهینه (۱۰ نانومتر) از خوشه‌های کاتالیزور Pt بالاترین پاسخ سنجش ($10^3 \times \sim 5$)، زمان پاسخ (۱۸۱ ثانیه) و زمان بازیابی (۴۶ ثانیه) را نشان می‌دهد. پیش‌بینی می‌شود که

زمان پاسخ‌گویی افزایش یابد زیرا حسگر همراه با خوشه Pt با ضخامت ۱۰ نانومتر متخلخل‌ترین سطح را نشان می‌دهد و مشخص است که هرچه سطح ناصافی بیشتر باشد، نفوذ گاز بیشتر خواهد بود. به دام انداختن مولکول‌های گاز بر روی سطح ناهموار زمان پاسخ آن را افزایش می‌دهد، در نتیجه یک افزایش قابل توجه در زمان پاسخ برای حسگر دارای خوشه Pt ۱۰ نانومتر تایید می‌شود.

مطالعه پاسخ حسگر به عنوان تابعی از غلظت گاز برای کاربردهای عملی نیز مهم است. از این رو خصوصیات پاسخ حسگرهای آماده شده (خوشه‌های $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ (۱۰ نانومتر)) به عنوان تابعی از غلظت LPG در دمای کار در شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که پاسخ به طور مداوم با افزایش غلظت LPG از ۱۰ به ۲۰۰ ppm افزایش می‌یابد و پس از آن مقاومت اشباع می‌شود.



شکل ۳-۱۸. تغییر پاسخ حسگر به عنوان تابعی از غلظت LPG (در ppm).

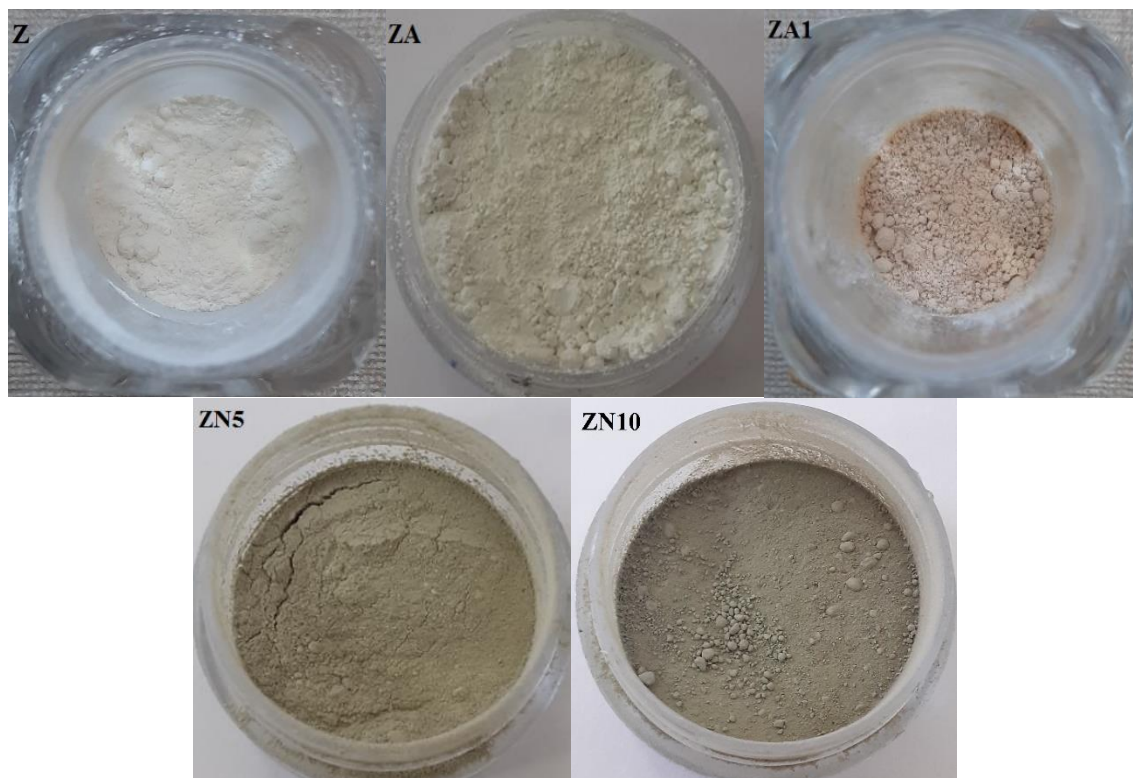
فصل ۴: بررسی نتایج حکمری کازدی اکید کربن در حضور و عدم حضور کاتالیز

۴-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا سنتز نمونه‌های اکسیدروی خالص، اکسیدروی همراه با کاتالیست‌های نقره و نیکل تشریح می‌شود. اثر کاتالیست با استفاده از پراش اشعه‌ی ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در بخش‌های بعدی مورد بررسی قرار می‌گیرد. دستگاه تست حسگری و نحوه‌ی قرار دادن نمونه و داده‌گیری از آن در ادامه بیان خواهد شد. در آخر نیز مقاومت‌های اندازه‌گیری شده در طول فرآیند تست و همچنین پارامترهای حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی توصیف می‌شود.

۴-۲ روش سنتز

برای ساخت نانو ذرات اکسیدروی خالص به روش احتراقی مقدار ۵ گرم نیترات روی با خلوص بالا ساخت شرکت مرک به همراه ۱/۱۵ گرم گلوکوز به عنوان سوخت به ۲۰ cc آب دیونیزه اضافه گردید. برای ساخت نمونه‌های اکسیدروی همراه با کاتالیست‌های نقره و نیکل مقادیر مختلفی از نیترات نقره (۱ درصد، ۰/۰۲ درصد) و نیترات نیکل (۵ درصد، ۱۰ درصد) به عنوان عامل کاتالیستی به نمونه افزوده شد. سپس نمونه های مذکور در دمای ۸۰ درجه حرارت داده شده تا با تبخیر آب، نمونه‌ها به صورت یک ژل زرد رنگ تشکیل شوند. در ادامه ژل به دست آمده به مدت یک دقیقه تحت امواج ماکروویو با قدرت ۹۰۰ وات قرار داده شد تا احتراق در نمونه‌ها صورت پذیرد. پودر فومی متخلخلی به دست می‌آید که نمونه‌ی خالص Z و نمونه‌های همراه با کاتالیست را ZA (۰/۰۲ درصد کاتالیست نقره)، ZA1 (۱ درصد کاتالیست نقره)، ZN5 (۵ درصد کاتالیست نیکل) و ZN10 (۱۰ درصد کاتالیست نیکل) نام‌گذاری شد.



شکل ۴-۱. پودرهای سنتز شده به روش احتراقی

۴-۳ تحلیل عملکرد بر اساس آنالیزهای انجام شده

در این تحقیق، به منظور سنجش و تعیین ویژگی‌های ساختاری نانو ذرات، نمونه‌ها تحت آنالیزهای مختلفی مانند طیف سنجی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDX) قرار گرفتند.

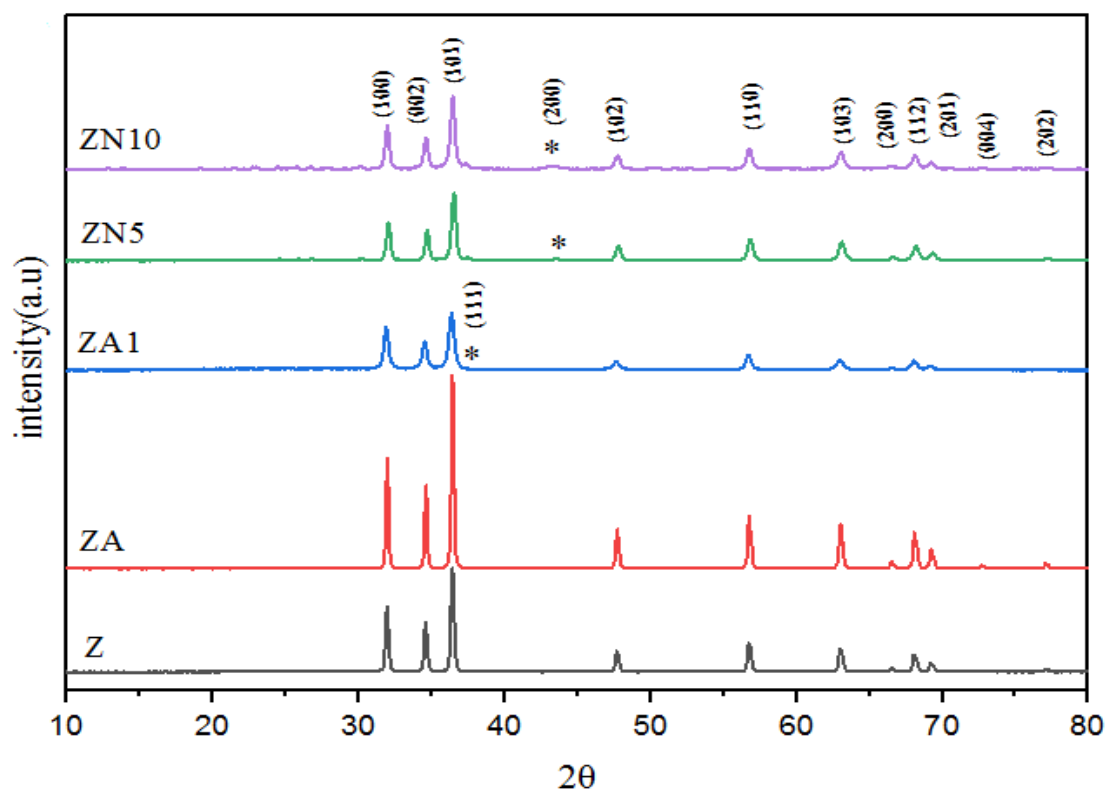
تحلیل پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)

آنالیز XRD توسط دستگاه (X'Pert Pro) واقع در دانشگاه کاشان (شکل ۴-۲) به دست آمده است. با استفاده از این آنالیز می‌توانیم اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و تعیین فازهای بلوری تشکیل شده به دست آوریم. شدت اشعه ایکس بازتابیده از بلور، در زوایای خاصی ماکسیمم خواهد بود و در بقیه زوایا، شدت اشعه پراشیده شده مقدار قابل ملاحظه‌ای ندارد.



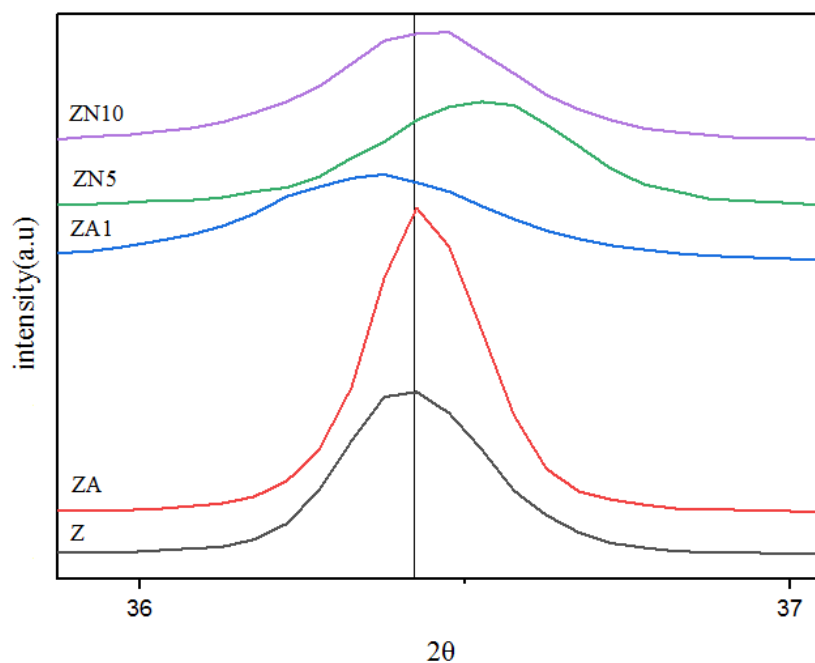
شکل ۴-۲. تصویری از دستگاه XRD (X'Pert Pro)

الگوی به دست آمده از هر ماده کاملاً متفاوت از دیگر مواد خواهد بود. شکل (۳-۴) الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. در نمونه‌های مختلف، قله‌ی اصلی در زاویه‌ی 36° و ناشی از پراکندگی از صفحه‌ی (۱۰۱) است. تمامی قله‌ها در نمونه‌هایی که دارای ناخالصی هستند منطبق بر ساختار اکسید روی خالص می‌باشند که نشان می‌دهد اکسید روی در حضور کاتالیست کاملاً ساختار خود را حفظ کرده است.



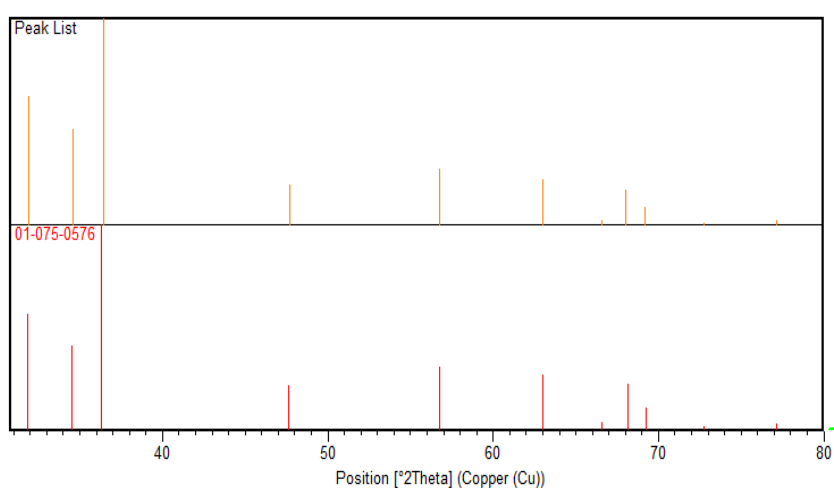
شکل ۴-۳. آنالیز XRD از نمونه‌های Z، ZA1، ZN5 و ZN10

با وجود تشابه بسیار زیادی که در این الگوها مشاهده می‌شود، در صورت بزرگنمایی قله‌ی اصلی الگوهای مورد نظر اختلاف اندکی در شدت، پهنا و زاویه‌ی قله را نشان می‌دهند. این بزرگنمایی در شکل (۴-۴) به وضوح قابل مشاهده می‌باشد. ناخالصی نقره و نیکل در نمونه‌ها باعث جابجایی خیلی جزئی قله‌ها شده است. نمونه‌ی ZA1 که دارای ناخالصی یک درصد نقره می‌باشد به سمت زوایای کمتر جابجا شده که علت آن را می‌توان بزرگ‌تر بودن شعاع یونی موثر Ag^+ ($1/26 \text{ \AA}$) نسبت به Zn^{2+} دانست [۳۳]. همچنین شعاع یونی موثر نیکل Ni^{2+} ($0/68 \text{ \AA}$) نسبت به Zn^{2+} ($0/74 \text{ \AA}$) کوچک‌تر است که نمونه‌های ZN5 و ZN10 به سمت زوایای بیشتر پیشروی کرده‌اند [۲۹].



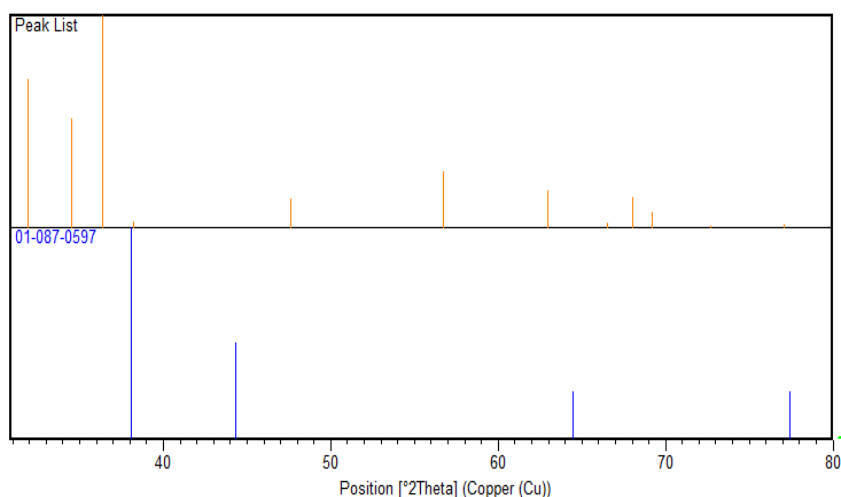
شکل ۴-۴. بزرگنمایی پیک اصلی در نمونه‌های Z، ZA، ZA1، ZN5 و ZN10

در شکل (۴-۵) تطبیق الگوی XRD نمونه‌ی Z با کارت ۰۲۹۲۷۲ به شماره ۰۵۷۶-۰۷۵-۰۱ برای ماده‌ی اکسیدروی خالص مشاهده می‌شود. در این تطبیق شکل ساختاری نمونه‌ی Z شش‌گوشی و دارای گروه فضایی mc ۶۳ است.

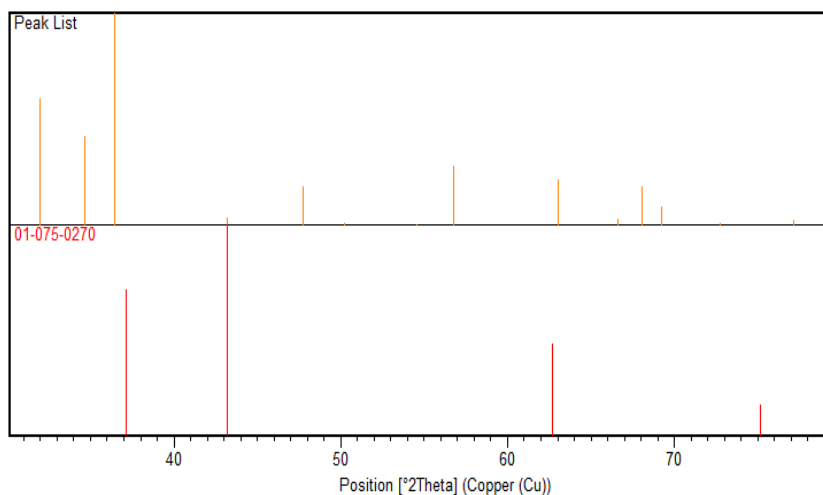


شکل ۴-۵. تطبیق الگوی XRD نمونه‌ی Z با کارت ۰۲۹۲۷۲ به شماره ۰۵۷۶-۰۷۵-۰۱ با استفاده از نرم‌افزار Xpert

اما نکته‌ی قابل توجه در نمونه‌ی ZA1 یک قله‌ی پراش اضافی با شماره صفحه‌ی (۱۱۱) و نمونه‌های ZN5 و ZN10 نیز قله‌ی پراش اضافی با صفحه‌ی (۲۰۰) را نشان می‌دهند که به ترتیب ناشی از کاتالیست‌های نقره و نیکل در نمونه‌های مذکور می‌باشد. با توجه به مقدار بکار رفته‌ی نیکل در نمونه‌ی ZN10 نسبت به نمونه‌ی ZN5 قله‌ی مورد نظر دارای شدت بیشتری است. این قله‌ها بیانگر این است که ناخالصی‌ها به صورت یکنواخت در ماده پخش نشده و خارج از ساختار تشکیل شده به صورت بلورک در ماده تجمع پیدا کرده‌اند. در تصاویر (۴-۶) و (۴-۷) به ترتیب قله‌های ناشی از ناخالصی نقره و نیکل به وضوح قابل مشاهده است.



شکل ۴-۶. تطبیق الگوی XRD نمونه‌ی ZA1 با کارت ۰۶۴۷۰۶ به شماره ۰۵۹۷-۰۸۷-۰۱ برای ماده‌ی خالص نقره با استفاده از نرم‌افزار X pert



شکل ۴-۷. تطبیق الگوی XRD نمونه‌ی Zn10 با کارت ۰۲۸۹۱۱ به شماره ۰۲۷۰-۰۷۵-۰۱ برای ماده‌ی خالص نیکل با استفاده از نرم‌افزار Xpert

برای به دست آوردن اندازه بلورک‌ها از رابطه‌ی شرر (۴-۱) استفاده شد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (۴-۱)$$

که در این رابطه D اندازه‌ی بلورک، λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای قله در نصف بیشینه شدت (FWHM) و θ زاویه براگ می‌باشد. با توجه به محاسبات شرر، کرنش (ε) و چگالی دررفتگی را می‌توان به ترتیب از روابط (۴-۲) و (۴-۳) به دست آورد.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (۴-۲)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۴-۳)$$

طول خطوط دررفتگی‌ها بر واحد حجم را چگالی دررفتگی (δ) می‌گویند.

با توجه به اینکه ساختار شش‌گوشی است می‌توان فاصله‌ی صفحات (d) و ثابت‌های شبکه (a و c) را به ترتیب از روابط (۴-۴) و (۴-۵) محاسبه کرد.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (۴-۴)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۴-۵)$$

در جداول (۱-۴) تا (۵-۴) اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی (محاسبات شرر) و فاصله‌ی صفحات محاسبه شده است و در جدول (۶-۴) میانگین داده‌ها با استفاده از چهار قله‌ی اصلی قابل مشاهده می‌باشد.

جدول ۱-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی Z

(hkl)	β (deg)	2 θ (deg)	Sin θ	$\beta \cos\theta$	Crystal size (nm)	$\varepsilon(10^{-3})$	$\delta(10^{-4})$	d
(۱۰۰)	۰/۲۶۲	۳۱/۹۳	۰/۲۷۵	۰/۰۰۴۳	۳۱/۵۳	۱/۰۹۹	۰/۱۰۰	۲/۸۰۰
(۰۰۲)	۰/۲۰۳	۳۴/۵۸	۰/۲۹۷	۰/۰۰۳۳	۴۰/۹۸	۰/۸۴۶	۰/۰۵۹	۲/۵۹۱
(۱۰۱)	۰/۲۱۵	۳۶/۴۲	۰/۳۱۲	۰/۰۰۳۵	۳۸/۸۹	۰/۸۹۱	۰/۶۰۸	۲/۴۶۴
(۱۱۰)	۰/۲۷۶	۵۶/۷۶	۰/۴۷۵	۰/۰۰۴۲	۳۲/۷۱	۱/۰۵۹	۰/۰۹۳۴	۱/۶۲۰

جدول ۲-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی ZA

(hkl)	β (deg)	2 θ (deg)	Sin θ	$\beta \cos\theta$	Crystal size (nm)	$\varepsilon(10^{-3})$	$\delta(10^{-4})$	d
(۱۰۰)	۰/۲۰۳	۳۱/۹۵	۰/۲۷۵	۰/۰۰۳۴	۴۰/۷۰	۰/۸۵۲	۰/۰۶۰۳	۲/۷۹۸
(۰۰۲)	۰/۲۰۳	۳۴/۶۰	۰/۲۹۷	۰/۰۰۳۴	۴۰/۹۸	۰/۸۴۶	۰/۰۵۹۲	۲/۵۹۰
(۱۰۱)	۰/۲۱۵	۳۶/۴۳	۰/۳۱۲	۰/۰۰۳۶	۳۸/۸۹	۰/۸۹۱	۰/۰۶۶۰	۲/۴۶۴
(۱۱۰)	۰/۲۷۶	۵۶/۷۷	۰/۴۷۵	۰/۰۰۴۲	۳۲/۷۱	۱/۰۵۹	۰/۰۹۳۴	۱/۶۲۰

جدول ۳-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی ZA1

(hkl)	β (deg)	2 θ (deg)	Sin θ	$\beta \cos\theta$	Crystal size (nm)	$\varepsilon(10^{-3})$	$\delta(10^{-4})$	d
(۱۰۰)	۰/۳۷۳	۳۱/۸۸	۰/۲۷۴	۰/۰۰۶۲	۲۲/۱۰	۱/۵۶۸	۰/۲۰۴	۲/۸۰۴
(۰۰۲)	۰/۳۵۹	۳۴/۵۳	۰/۲۹۶	۰/۰۰۵۹	۲۳/۱۷	۱/۴۹۶	۰/۱۸۶	۲/۵۹۵
(۱۰۱)	۰/۴۱۵	۳۶/۳۶	۰/۳۱۲	۰/۰۰۶۸	۲۰/۱۴	۱/۷۲۰	۰/۲۴۶	۲/۴۶۸
(۱۱۰)	۰/۴۲۰	۵۶/۷۲	۰/۴۷۵	۰/۰۰۶۴	۲۱/۴۹	۱/۶۱۳	۰/۲۱۶	۱/۶۲۱

جدول ۴-۴. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی ZN5

(hkl)	β (deg)	2 θ (deg)	Sin θ	$\beta \cos\theta$	Crystal size (nm)	$\varepsilon(10^{-3})$	$\delta(10^{-4})$	d
(۱۰۰)	۰/۳۳۱	۳۲/۰۳	۰/۲۷۵	۰/۰۰۵۵	۲۴/۹۷	۱/۳۸۸	۰/۱۶۰	۲/۷۹۱
(۰۰۲)	۰/۳۱۹	۳۴/۶۹	۰/۲۹۸	۰/۰۰۵۳	۲۶/۰۵	۱/۳۳۰	۰/۱۴۷	۲/۵۸۳
(۱۰۱)	۰/۳۵۳	۳۶/۵۱	۰/۳۱۳	۰/۰۰۵۸	۲۳/۶۶	۱/۴۶۵	۰/۱۷۸	۲/۲۵۸
(۱۱۰)	۰/۴۳۱	۵۶/۸۴	۰/۴۷۵	۰/۰۰۶۶	۲۰/۹۴	۱/۶۵۵	۰/۲۲۷	۱/۶۱۸

جدول ۴-۵. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و فاصله صفحات نمونه‌ی ZN10

(hkl)	β (deg)	2 θ (deg)	Sin θ	$\beta \cos\theta$	Crystal size (nm)	$\varepsilon(10^{-3})$	$\delta(10^{-4})$	d
(۱۰۰)	۰/۳۵۲	۳۱/۹۵	۰/۲۷۵	۰/۰۰۵۹	۲۳/۴۷	۱/۴۷۷	۰/۱۸۱	۲/۷۹۸
(۰۰۲)	۰/۳۵۴	۳۴/۶۰	۰/۲۹۷	۰/۰۰۵۹	۲۳/۵۰	۱/۴۷۵	۰/۱۸۱	۲/۵۹۰
(۱۰۱)	۰/۳۷۶	۳۶/۴۳	۰/۳۱۲	۰/۰۰۶۲	۲۲/۲۴	۱/۵۵۸	۰/۲۰۲	۲/۴۶۴
(۱۱۰)	۰/۴۵۵	۵۶/۷۶	۰/۴۷۵	۰/۰۰۶۹	۱۹/۸۴	۱/۵۶۴	۰/۲۵۳	۲/۲۲۶

جدول ۴-۶. میانگین اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی در نمونه‌ها با استفاده از رابطه شرر

	Crystal size (nm)	$\varepsilon(10^{-3})$	$\delta(10^{-4})$
Z	۳۶	۰/۴۵	۰/۰۷۷
ZA	۳۸	۱/۰۷	۰/۰۶۸
ZA1	۲۱	۰/۲	۰/۲۱۱
ZN5	۲۴	۱/۴۵	۰/۱۷۴
ZN10	۲۲	۱/۳۷	۰/۲۰۱

با استفاده از محاسبات شرر، مشاهده شد که هر چه پهنای قله بیشتر باشد، اندازه‌ی بلورک کوچک‌تر خواهد

بود؛ اما در رابطه‌ی ویلیام سن هال علاوه بر پهنای قله، کرنش نیز بر اندازه‌ی بلورک‌ها تاثیرگذار است.

با استفاده از رابطه (۴-۶) و چهار قله‌ی اصلی با شماره صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۱۰) اندازه‌ی بلورک و کرنش به روش ویلیام سن هال نیز محاسبه گردید که به همراه چگالی دررفتگی و ثابت‌های شبکه در جدول (۴-۷) قابل مشاهده می‌باشد.

$$\beta \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad (۴-۶)$$

که کرنش معادل با شیب منحنی خطی $\beta \cos(\theta)$ برحسب $\sin\theta$ ام است.

جدول ۴-۷. محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی نمونه‌ها با استفاده از رابطه‌ی ویلیام سن هال

	lattice constant (a)	lattice constant (c)	Crystal size (nm)	$\epsilon(10^{-2})$	$\delta(10^{-4})$
Z	۳/۲۳۳	۵/۱۸۲	۴۲	۰/۴۵	۰/۰۵۶
ZA	۳/۲۳۱	۵/۱۸۰	۶۳	۱/۰۷	۰/۰۲۵۱
ZA1	۳/۲۳۸	۵/۱۹۰	۲۳	۰/۲	۰/۱۹۳
ZN5	۳/۲۲۳	۵/۱۶۷	۳۵	۱/۴۵	۰/۰۷۹
ZN10	۳/۲۳۱	۵/۱۸۰	۳۱	۱/۳۷	۰/۱۰۰

همان طور که گفته شد اندازه‌ی بلورک در رابطه‌ی ویلیام سن هال به علت در نظر گرفتن کرنش در شبکه با اندازه‌ی بلورک در رابطه‌ی شرر کمی متفاوت خواهد بود. با محاسبات انجام شده به دو روش مشاهده شد که اندازه‌ی بلورک در نمونه‌ی ZA1 نسبت به سایر نمونه‌ها دارای مقدار کمتری خواهد بود و قله‌های آن پهن‌تر است که در شکل (۴-۳) به وضوح قابل مشاهده می‌باشد.

و نمونه‌ی ZA بیشترین مقدار را در بین اندازه‌ی بلورک‌ها داراست که قله‌های باریک‌تری دارد. ثابت‌های شبکه در تمام نمونه‌ها بسیار نزدیک به هم هستند. همچنین این مقادیر مشابه با ثابت‌های شبکه‌ی ۳/۲۴۲ $a=$ و ۵/۱۹۴ $c=$ در مقاله با کارت ۰۲۹۲۷۲ به شماره ۰۵۷۶-۰۷۵-۰۱ می‌باشد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

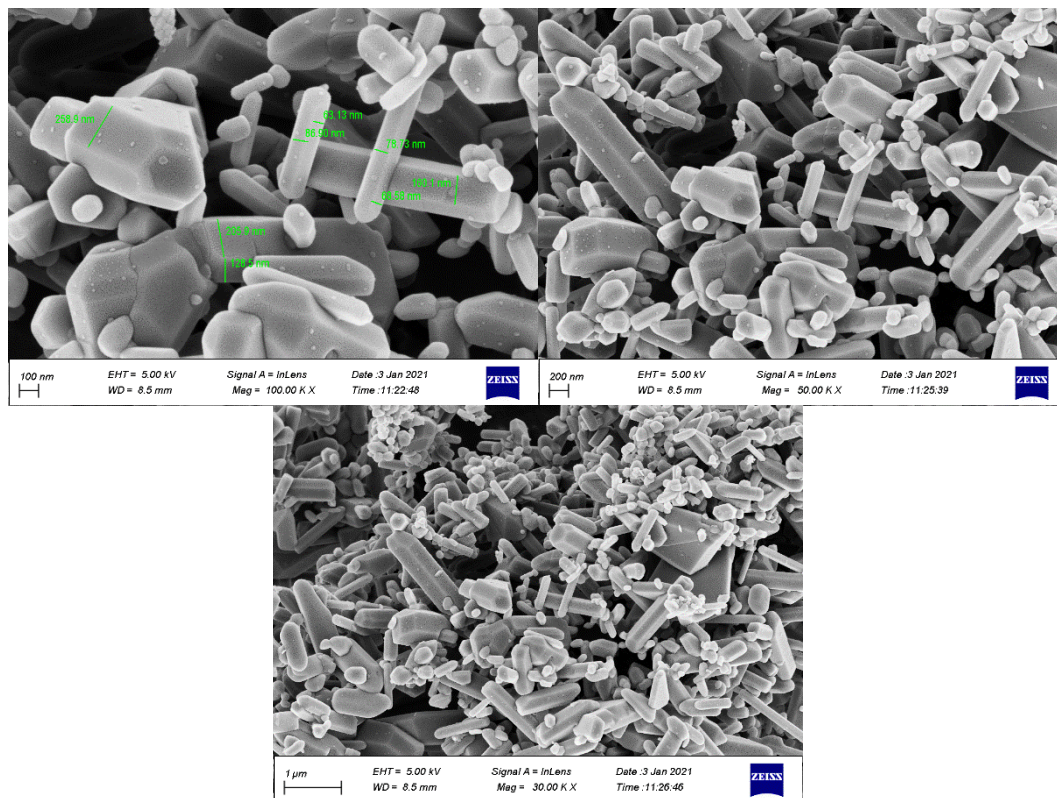
در این بخش ریخت‌شناسی سطح با استفاده از دستگاه SEM (Zeiss کشور آلمان مدل HV - Sigma 300) مجهز به یک آشکارساز EDX، واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود (شکل ۴-۸) مورد بررسی قرار گرفته است.



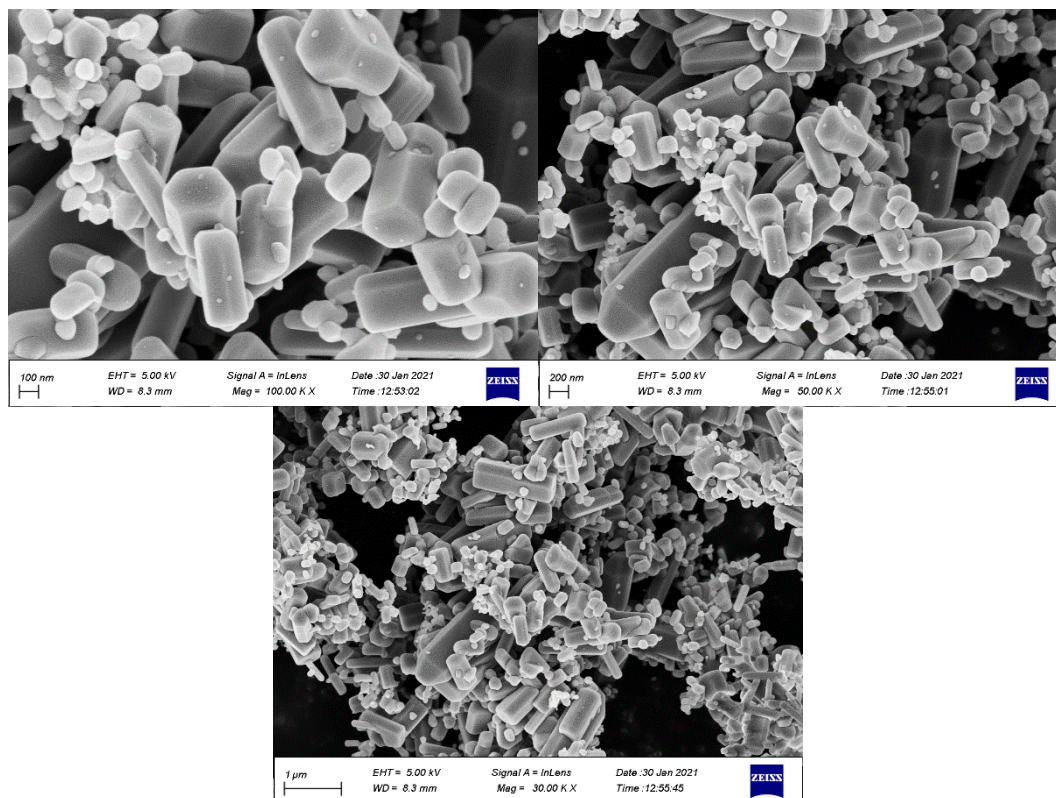
شکل ۴-۸. دستگاه SEM (Zeiss کشور آلمان مدل HV - Sigma 300)

تصاویر SEM برای تعیین اندازه و نوع ساختار از نمونه‌های سنتز شده در ابعاد 100 nm ، 200 nm و $1\text{ }\mu\text{m}$ گرفته شده است. شکل (۴-۹) تصاویر SEM از نمونه‌ی سنتز شده Z به روش احتراقی را نشان می‌دهد که ابعاد ذرات در محدوده‌ی 260 nm - 50 nm به وضوح دیده می‌شود. تصاویر SEM در نمونه‌ی ZA در شکل (۴-۱۰) قابل مشاهده است، این تصاویر ابعاد نمونه را بین 450 nm - 100 nm نشان می‌دهد و کاملاً با بخش XRD که دارای سایز بزرگ‌تری نسبت به تمام نمونه‌ها بود مطابقت دارد. از طرفی شکل‌های (۴-۱۱)، (۴-۱۲) و (۴-۱۳) تصاویر SEM به ترتیب از نمونه‌های ZA1، ZN5 و ZN10 که به همان روش سنتز شده‌اند را نشان می‌دهد. ابعاد ذرات در تصاویر مذکور کمتر از 200 nm می‌باشد که نشان می‌دهد ذرات به علت وجود ناخالصی در ابعاد کوچک‌تری رشد یافته‌اند. در تصاویر SEM گرفته شده در بزرگ‌نمایی 100 nm

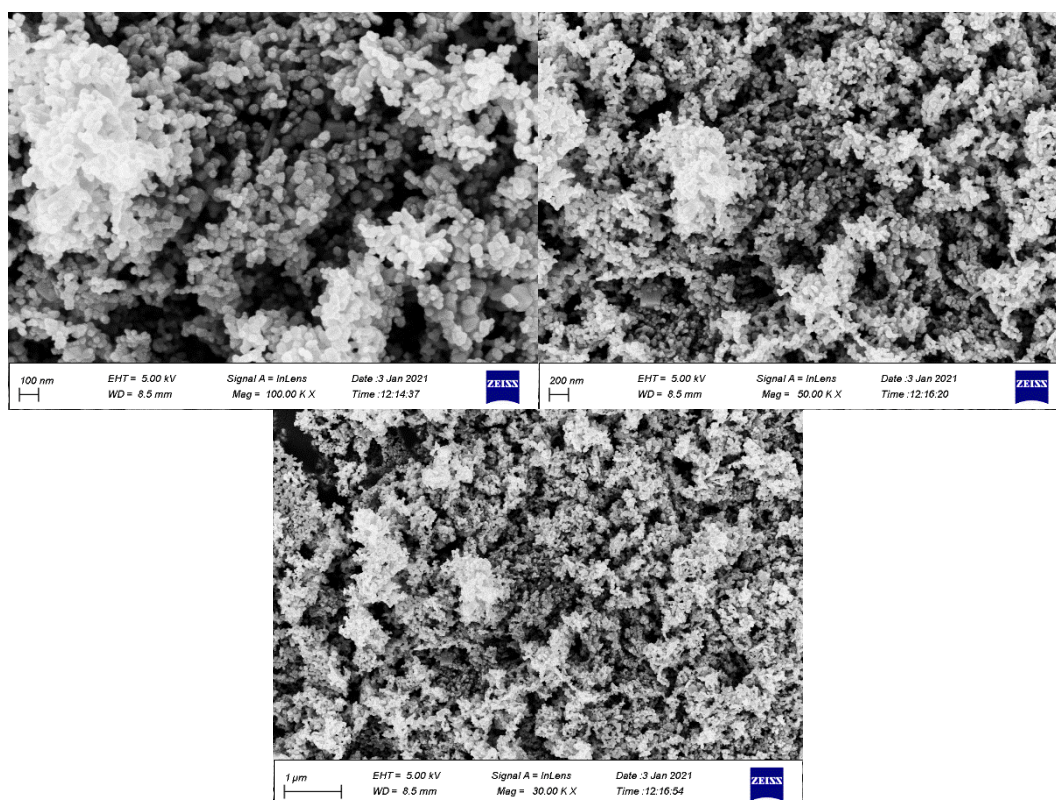
مشاهده می‌شود که ویژگی‌های هندسی همه‌ی نمونه‌ها عمدتاً از نانو میله‌ها با اشکال منظم تشکیل شده است و این نانومیله‌ها به شکل شش‌گوشی می‌باشند که با بخش XRD کاملاً مطابقت دارد. تصاویر مذکور دارای ریخت‌شناسی با تخلخل بیشتری است که مواد سنجش با تخلخل بالاتر، کانال‌های بیشتری برای انتشار گاز فراهم کرده بنابراین پاسخی سریع‌تر از مواد جامد را تضمین می‌کنند [۳۷]. به همین علت این ویژگی‌های ریخت‌شناسی باعث می‌شود، که نمونه‌های ZA1، ZN5 و ZN10 برای کاربردهای سنجش گاز بهتر باشند.



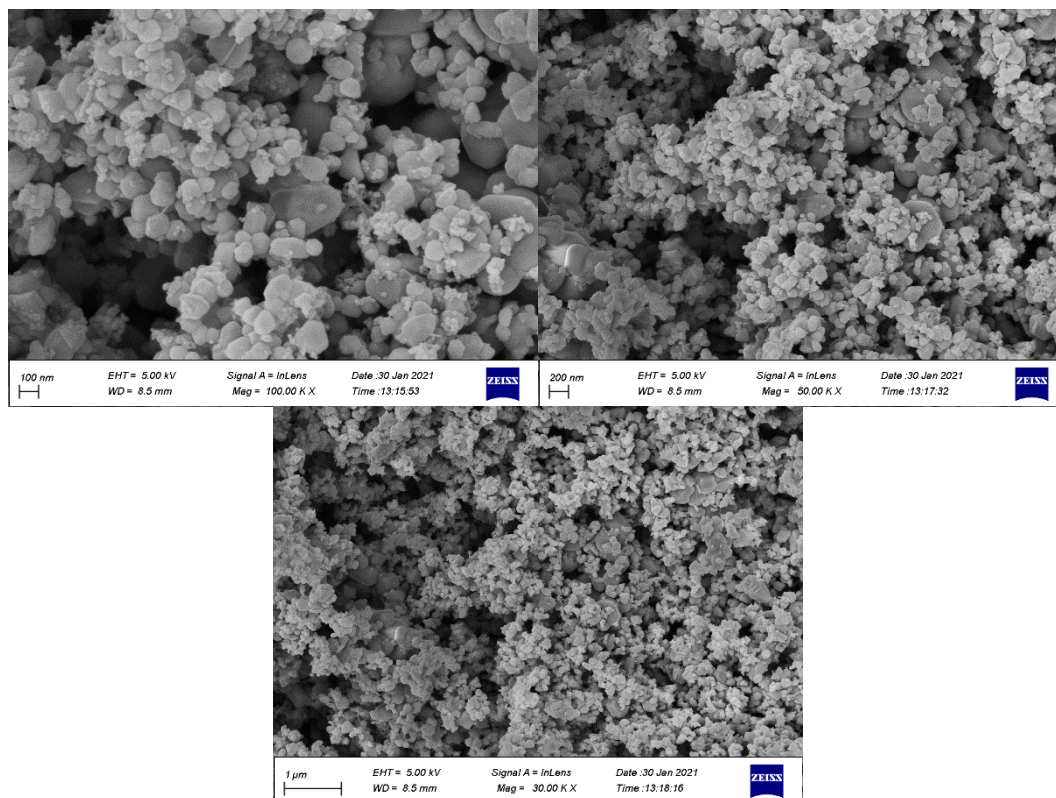
شکل ۴-۹. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی Z در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm



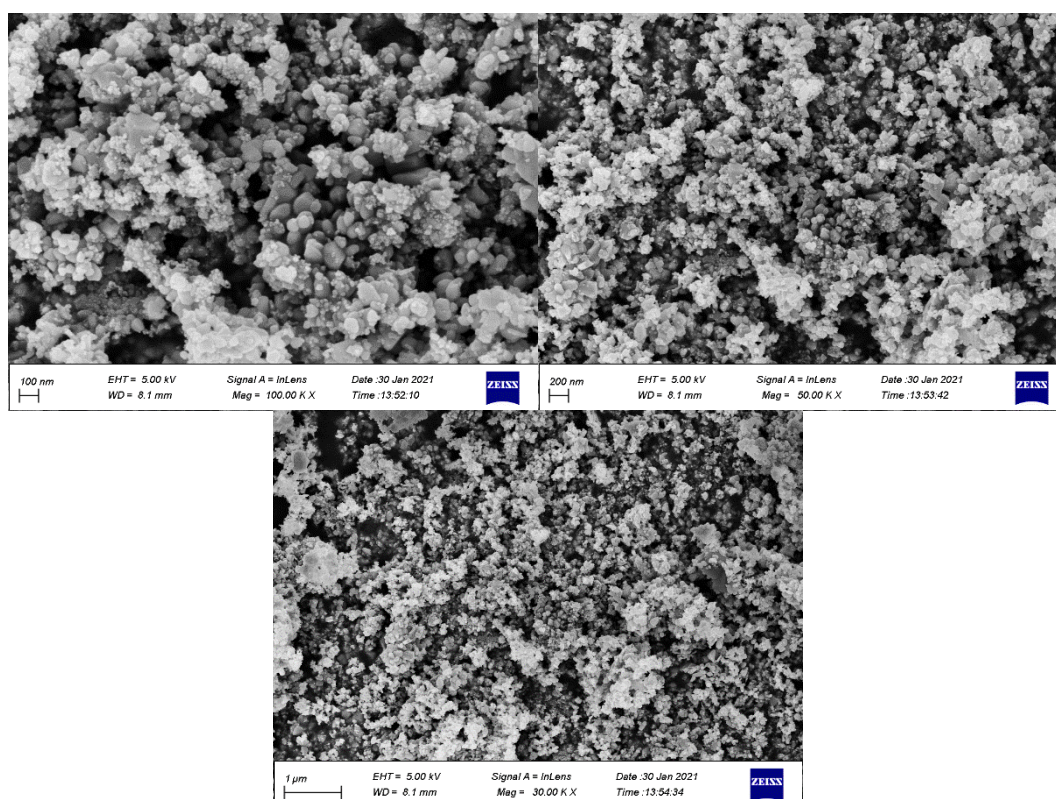
شکل ۴-۱۰. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی Zn در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm



شکل ۴-۱۱. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی Zn1 در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm



شکل ۴-۱۲. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی AN5 در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm

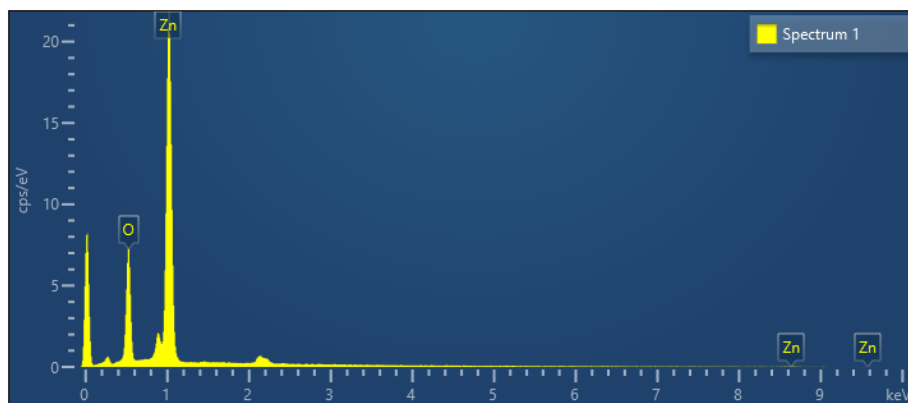


شکل ۴-۱۳. آنالیز SEM مربوط به نمونه‌ی AN10 در ابعاد ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر و ۱ μm

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

با استفاده از آنالیز EDX (طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس)، می‌توانیم درصد عناصر در نمونه‌های جامد را به دست آوریم. این آنالیز می‌تواند با استفاده از انرژی اشعه ایکس منحصر به فرد ساطع شده از نمونه، نوع عنصر و درصد وزنی یا اتمی نمونه‌ها را تشخیص دهد. این روش حتی می‌تواند عناصر سبکی مانند اکسیژن، کربن و یا هالوژن‌ها را شناسایی کند.

جدول (۸-۴) آنالیز EDX مربوط به نمونه‌ی Z را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده از این آنالیز، ترکیب شیمیایی نانو ساختارهای اکسید روی در نمونه‌ی Z شامل اکسیژن و روی می‌باشد و هیچ گونه ناخالصی در ماده مشاهده نمی‌شود. در این آنالیز نسبت اتمی روی به اکسیژن ۰/۹۵ گزارش شده است. با توجه به نسبت به دست آمده مقدار اتم‌های اکسیژن بیشتر از روی بوده و به همین دلیل تھی‌جای روی به عنوان یک نقص ذاتی در این نمونه می‌باشد.

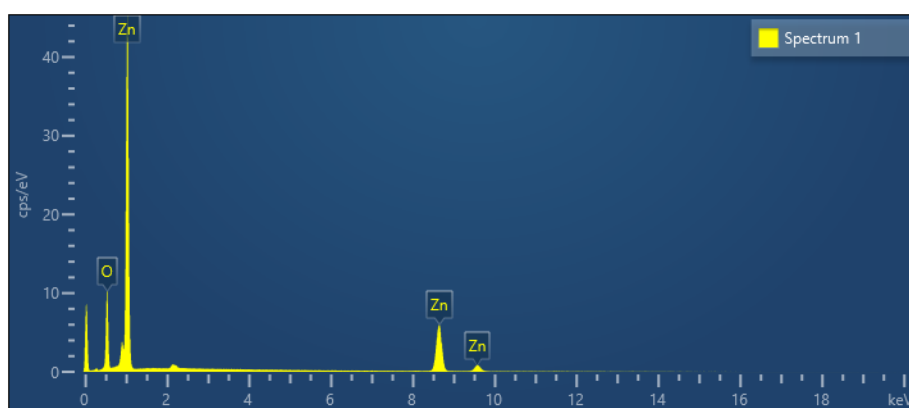


شکل ۱۴-۴. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه Z

جدول ۸-۴. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه Z

Element	Line Type	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O	K series	۲۰/۴۰	۰/۲۸	۵۱/۱۶
Zn	L series	۷۹/۶۰	۰/۲۸	۴۸/۸۴
Total		۱۰۰/۰۰		۱۰۰/۰۰

آنالیز EDX مربوط به نمونه‌ی ZA در جدول (۴-۹) قابل مشاهده است. ترکیب شیمیایی نانو ساختارهای اکسید روی در نمونه‌ی ZA نیز مانند آنالیز قبل، شامل اکسیژن و روی می‌باشد و به علت استفاده از درصد بسیار ناچیز نقره در سنتز، حضور این ناخالصی در ساختار مشاهده نمی‌شود. در جدول مذکور نسبت اتمی روی به اکسیژن ۰/۹۱ می‌باشد. با توجه به این نسبت مقدار اتم‌های اکسیژن بیشتر از روی بوده بنابراین تهی‌جای روی به عنوان یک نقص ذاتی در این نمونه نیز بشمار می‌رود.

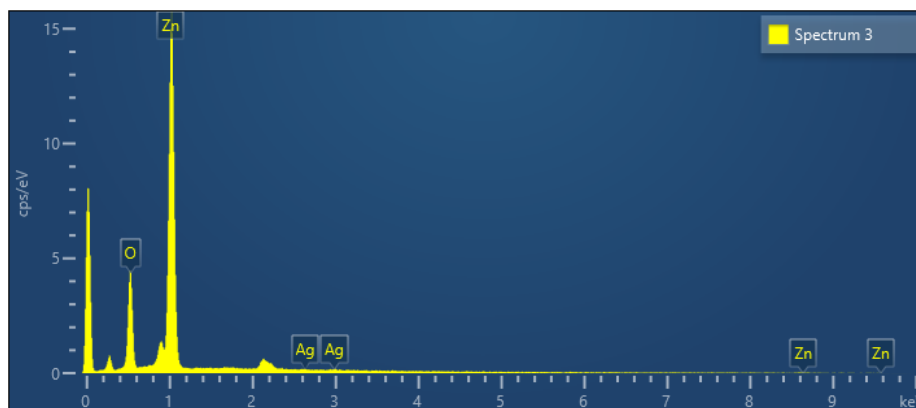


شکل ۴-۱۵. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه ZA

جدول ۴-۹. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه ZA

Element	Line Type	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O	K series	۲۱/۱۶	۰/۲۵	۵۲/۳۱
Zn	K series	۷۸/۸۴	۰/۲۵	۴۷/۶۹
Total		۱۰۰/۰۰		۱۰۰/۰۰

آنالیز EDX مربوط به نمونه ZA1، ترکیب شیمیایی نانو ساختارهای اکسیدروی را که شامل اکسیژن، روی و نقره می‌باشد، در جدول (۴-۱۰) نشان می‌دهد. درصد نقره‌ی مشاهده شده در آنالیز مورد نظر نسبت به مقدار استفاده شده در سنتز کمتر است و با توجه به قله‌ی کوچکی که در آنالیز XRD ظاهر شد نقره به صورت بلورک در برخی نقاط تجمع پیدا کرده و به صورت یکنواخت در ساختار پخش نشده است. در جدول مذکور مشاهده می‌شود که نسبت اتمی روی به اکسیژن ۰/۷۷ است. مانند نمونه‌های قبل مقدار اتم‌های اکسیژن بیشتر از روی بوده و به همین دلیل تهی‌جای روی به عنوان یک نقص ذاتی در این نمونه می‌باشد.

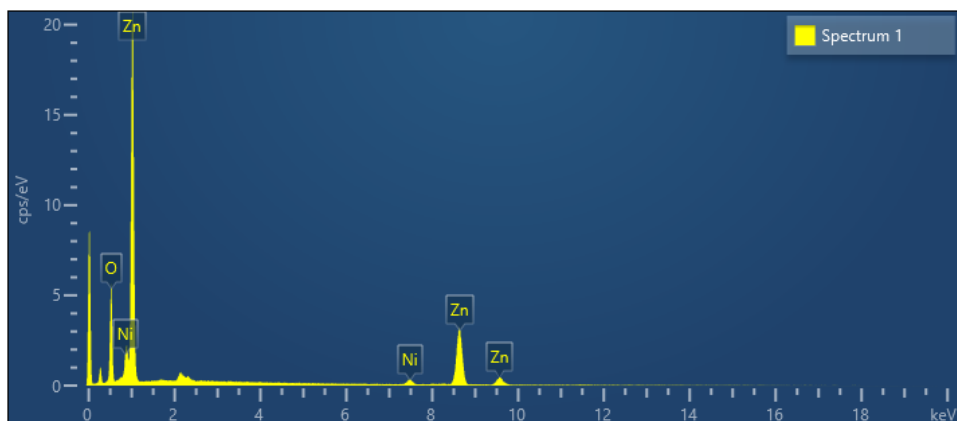


شکل ۴-۱۶. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه ZA1

جدول ۴-۱۰. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه ZA1

Element	Line Type	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O	K series	۲۳/۸۱	۰/۳۲	۵۶/۲۰
Zn	L series	۷۵/۲۸	۰/۳۹	۴۳/۴۸
Ag	L series	۰/۹۱	۰/۳۱	۰/۳۲
Total		۱۰۰/۰۰		۱۰۰/۰۰

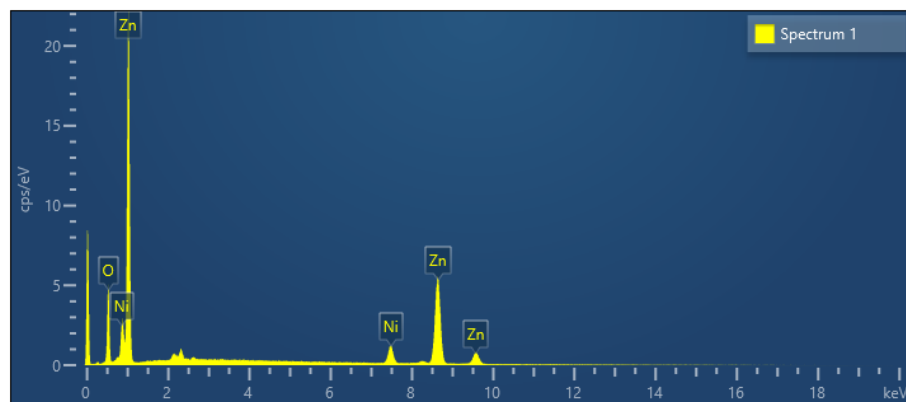
جداول (۴-۱۱) و (۴-۱۲) به ترتیب آنالیز EDX نمونه‌های ZN5 و ZN10 را نشان می‌دهد. ترکیب شیمیایی نانو ساختارهای اکسیدروی در این آنالیزها شامل اکسیژن، روی و نیکل می‌باشد. درصد ناخالصی در آنالیزهای مورد نظر همانند آنالیز قبل نسبت به مقدار استفاده شده در سنتز کمتر است و با توجه به قله های کوچکی که در XRD آنها مشاهده شد نیکل نیز به صورت بلورک در برخی نقاط تجمع پیدا کرده و به صورت یکنواخت در ساختار پخش نشده است. در این آنالیزها نسبت اتمی روی به اکسیژن برای نمونه های ZN5 و ZN10 به ترتیب ۱/۱۰ و ۱/۰۷ گزارش شده است. با توجه به نسبت به دست آمده برخلاف نمونه‌های قبل مقدار اتم‌های روی بیشتر از اکسیژن بوده و به همین دلیل تهی‌جای اکسیژن به عنوان یک نقص ذاتی در این نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۴-۱۷. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه ZN5

جدول ۴-۱۱. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه ZN5

Element	Line Type	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O	K series	۱۷/۶۱	۰/۲۵	۴۶/۵۱
Zn	K series	۷۹/۴۹	۰/۲۶	۵۱/۴۰
Ni	K series	۲/۹۰	۰/۱۰	۲/۰۹
Total		۱۰۰/۰۰		۱۰۰/۰۰



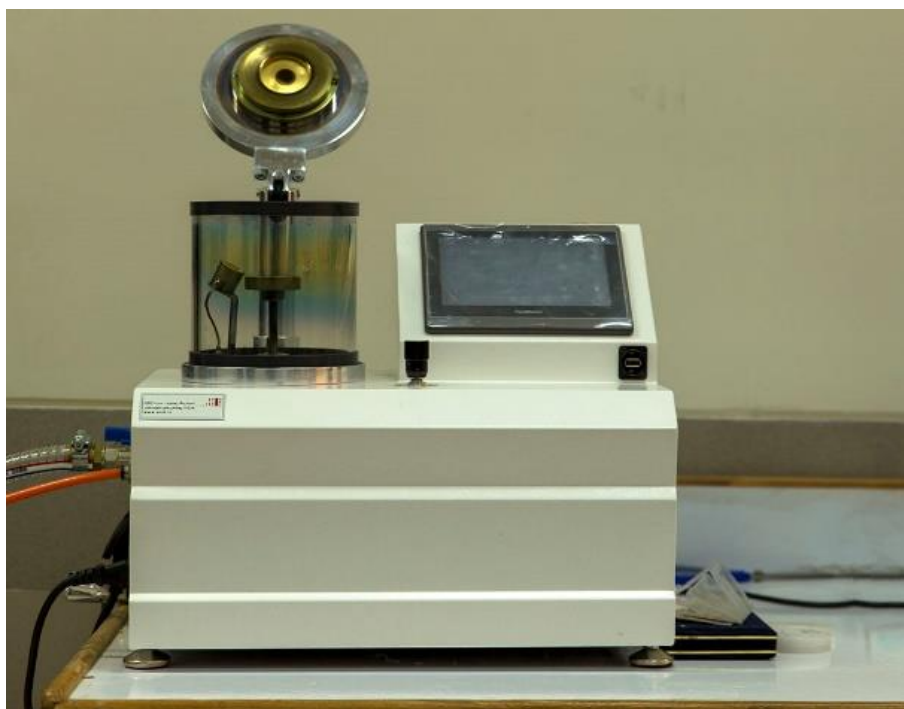
شکل ۴-۱۸. آنالیز EDX نقطه‌ای از نمونه ZN10

جدول ۴-۱۲. درصد وزنی و اتمی در آنالیز نقطه‌ای از نمونه ZN10

Element	Line Type	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O	K series	۱۷/۳۵	۰/۲۶	۴۵/۹۵
Zn	K series	۷۶/۱۰	۰/۲۸	۴۹/۳۲
Ni	K series	۶/۵۵	۰/۱۳	۴/۷۳
Total		۱۰۰/۰۰		۱۰۰/۰۰

۴-۴ ساخت قطعه‌ی حسگری

بعد از آماده کردن پودرهای مذکور، زیر لایه‌ی شیشه‌ای با استفاده از دستگاه کندوپاش رومیزی DSR1 (شکل ۴-۱۹) الکتروگذاری می‌شود. برای این کار ابتدا زیر لایه‌ی شیشه‌ای با آب و مایع و سپس با آب مقطر شسته می‌شود. بعد از آن زیرلایه درون بشر قرار داده شده سپس آب مقطر، اتانول و استون داخل بشر ریخته می‌شود تا به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک شستشو داده شود و آلودگی‌های روی آن از بین برود.



شکل ۴-۱۹. دستگاه کندوپاش رومیزی DSR1

الکتروگذاری طلا بر روی زیرلایه شیشه‌ای با استفاده از دستگاه کندوپاش مذکور با شرایط مناسب که عبارت‌اند از توان دستگاه ۳۲ میلی‌وات، فشار اولیه و همچنین فشار کاری برای تارگت طلا در حدود ۱۸۰ میلی‌تور، انجام می‌شود. زمان انجام این کار بستگی به ضخامتی که انتخاب می‌شود دارد. ضخامت‌های معمول برای این کار ۱۲۰ nm می‌باشد. الکتروگذاری مطابق شکل (۴-۲۰) انجام شده است.



شکل ۴-۲۰. الکتروود شانه‌ای

در مرحله‌ی بعد مقدار ۰/۰۰۵ از پودر سنتز شده اکسید روی در ۵ میلی‌لیتر اتانول مرک آلمان ریخته شد و در دستگاه التراسونیک قرار داده شده تا ذرات از هم جدا (دیس‌پرس) شوند. بعد از آن زیرلایه‌ی الکتروودگذاری شده با طلا بر روی گرم‌کن قرار گرفت. دمای گرم‌کن روی ۵۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید سپس با استفاده از میکروپیپت به صورت قطره‌ای محلول مذکور بر روی زیر لایه ریخته شده و به روش قطره‌ای لایه نشانی انجام شد. برای اکسید روی همراه با ناخالصی نیز همین فرآیند تکرار می‌شود.

۴-۵ بررسی تاثیر کاتالیست بر حسگر گازی اکسیدروی

سیستم تست حسگری

بعد از خشک شدن زیرلایه، آن را در سیستم حسگری گاز NanoSATco.GSCS-400 آزمایشگاه سولار- سنس (شکل ۴-۲۱) قرار داده و سپس دمای دستگاه روی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. بعد از آن دستگاه حسگری به مولتی‌متر وصل شد تا مقاومت و تغییرات آن طی زمان تست حسگری اندازه گیری شود.

❖ فرآیند تست حسگری برای تمام نمونه‌های یکسان است.

یکی از پارامترهای مهم در بحث تست حسگرها، انتخاب مناسب دمای کار حسگر است. در این تحقیق ابتدا دماهای ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتی گراد برای دمای حسگر انتخاب گردید ولی چون مولتی متر مقاومت قابل قبولی را نشان نداد دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به عنوان دمای کار انتخاب شد تا این دما نیز تست شود. قطعه‌ی حسگری مقاومت خوبی را در این دما از خود نشان داد اما زمانی که در معرض گاز دی‌اکسیدکربن قرار گرفت هیچ گونه تغییرات مقاومتی نداشت. در مرحله‌ی بعد، دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت که تغییرات مقاومت خوبی را در حالت فوق‌الذکر از خود نشان داد و تمام آزمایش‌ها در آن دما انجام گردید.



شکل ۴-۲۱. سیستم حسگری گاز NanoSATco.GSCS-400 آزمایشگاه سولار - سنس

تغییرات مقاومت

مقاومت نیمرساناها نقش مهمی در ارزیابی خواص فیزیکی- شیمیایی اکسیدهای فلزی ایفا می کنند و بسته به ذات فیزیکی مقاومت و گاز هدف، افزایش یا کاهش می یابد. در سازوکار حساسیت نیمرساناهای نوع n می توان استنتاج کرد که جریان حامل در این مواد، الکترون ها هستند و مولکول های اکسیژن بر روی سطح اکسیدها جذب می شوند و ربایش الکترون ها از سطح برای تشکیل آنیون های اکسیژن، مانند O_2^- و O^- تحت اتمسفر محیط، می تواند میزان الکترون را کاهش و مقاومت را افزایش دهد. الکترون های موجود در سطح لایه نازک نیمرساناهای نوع n به وسیله ی سازوکار انتقال بار توسط اکسیژن جذب شده به دام می افتند. بار منفی یک ناحیه بار فضایی را ایجاد می کند که یک مانع احتمالی در رابط اکسید فلز با هوا تشکیل می شود و در نتیجه منجر به تغییر مقاومت حسگر (R_a) در هوا می شود.

در حالت کلی، خصوصیات شیمیایی و فیزیکی نیمرساناهای اکسید فلزی تا حد زیادی به دمای کارکرد یا عملیاتی آن بستگی دارد. در مورد حسگرهای نیمرسانا اکسید فلزی دمای کاری سینتیک واکنش، هدایت و تحرک الکترون را کنترل می کند. تغییر مقاومت نسبت به درجه حرارت، مربوط به تعادل بین فعالیت گونه های اکسیژن جاذب و دفع واکنش دهنده ها در سطح ماده سنجش است. هرچه درجه حرارت بالاتر باشد، واجدبی واکنش دهنده های جاذب سطح آسان تر خواهد بود که باعث انتقال الکترون کمتر بین گاز هدف و سطح ماده و در نتیجه کاهش مقاومت می شود.

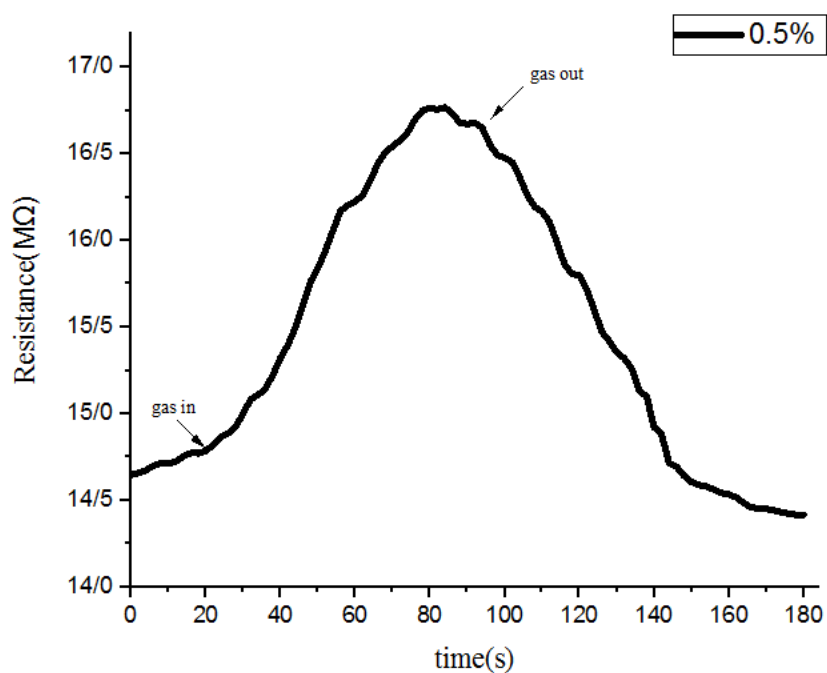
هنگامی که نیمرسانای خالص نوع n همانند ZnO در معرض گازهایی مانند CO ، H_2 ، CH_4 ، C_2H_5OH و استون قرار می گیرند، الکترون ها از طریق واکنش سطحی بین گونه های اکسیژن منفی و گازهای دهنده به تهی جایگاه های اکسیدها می روند. این امر می تواند مقاومت اکسید فلزی اولیه را کاهش دهد، در حالی که برای اکسیداسیون گازها مانند CO_2 ، Cl_2 ، NO_x و SO_2 ، می تواند میزان تهی سازی الکترون را تشدید کند و موجب افزایش مقاومت شود. چنانکه در شکل (۴-۲۲) و (۴-۲۶) مشاهده می شود مقاومت نمونه ی Z در معرض گاز دی اکسید کربن در هر دو غلظت ۵/۰٪ و ۷۵/۰٪ مقدار کمی افزایش می یابد و وقتی گاز از محفظه

تست‌گیری خارج می‌شود دوباره کاهش می‌یابد. به دلیل پایداری بالای دی‌اکسیدکربن، این گاز در غلظت‌های پایین به سختی واکنش می‌دهد به همین علت در غلظت‌های بالاتر مورد بررسی قرار می‌گیرد و هر ۱۰۰۰۰ ppm از این گاز، معادل ۱٪ در نظر گرفته می‌شود.

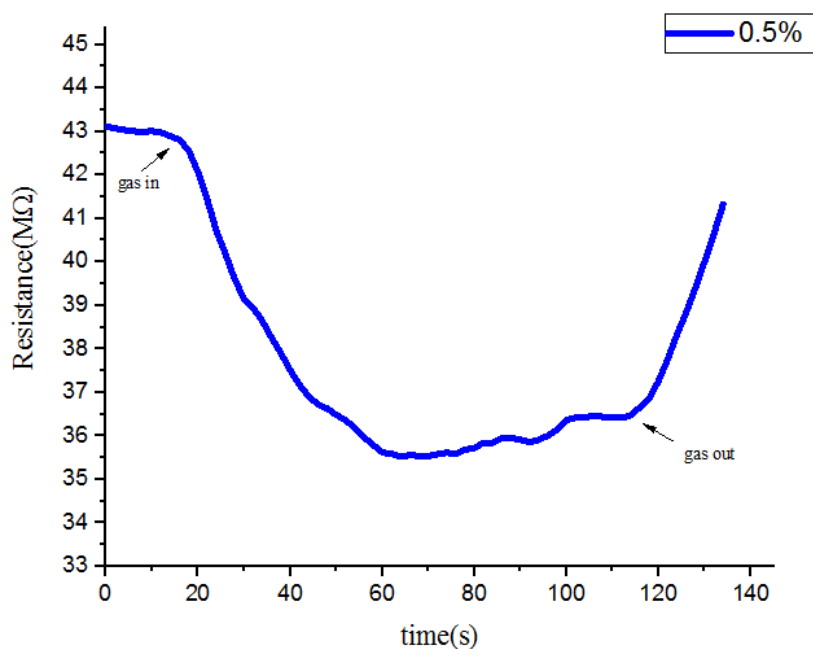
هنگامی که در اکسید فلزی نوع n (اکسید روی) ناخالصی‌هایی مانند نقره و نیکل وارد می‌شود یون‌های Ag^+ و Ni^{2+} جایگزین یون‌های Zn^{2+} می‌شوند و یا در درون شبکه‌ی اتمی قرار می‌گیرند که باعث می‌شود اکسیدهای فلزی تا حدودی خاصیت مواد نوع P را پیدا کنند. هنگامی که این ماده در معرض گاز دی‌اکسیدکربن در دمای مطلوب قرار می‌گیرد، مولکول‌های گازی با گونه‌های اکسیژن جذب شده بر روی سطح حسگر واکنش نشان می‌دهند؛ بنابراین، ماهیت اهداکنندگی الکترون اکسیژن، الکترون‌های گیر افتاده (به دلیل اکسیداسیون مولکول‌های CO_2) را به نوار رسانش ماده تزریق می‌کند که منجر به افزایش رسانش و کاهش مقاومت ماده نوع P می‌شود. چنانکه در شکل‌های (۴-۲۳) تا (۴-۲۵) (برای غلظت ۵/۰٪) و شکل‌های (۴-۲۶) تا (۴-۲۸) (برای غلظت ۷۵/۰٪) دیده می‌شود مقاومت نمونه‌ی ZA1، ZN5 و ZN10 در معرض گاز دی‌اکسیدکربن در هر دو غلظت، مقدار زیادی کاهش می‌یابد و وقتی گاز از محفظه تست‌گیری خارج می‌شود دوباره افزایش می‌یابد. نمونه‌ی ZA نسبت به دی‌اکسیدکربن تغییرات مطلوبی را از خود نشان نداد.

❖ بهترین و بیشترین تغییرات مقاومت مربوط به نمونه ZN5 در دو غلظت معین و در بین نمونه‌های

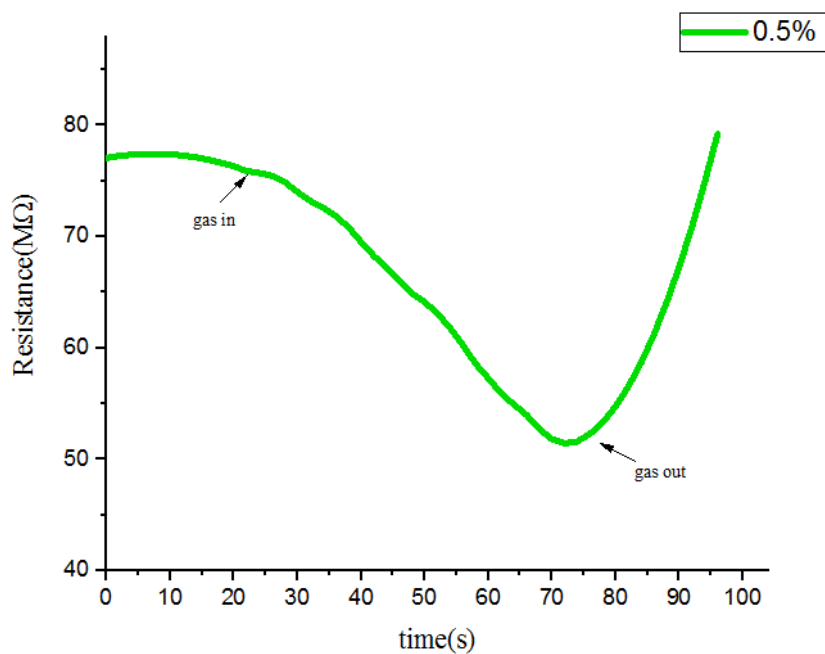
تست شده می‌باشد.



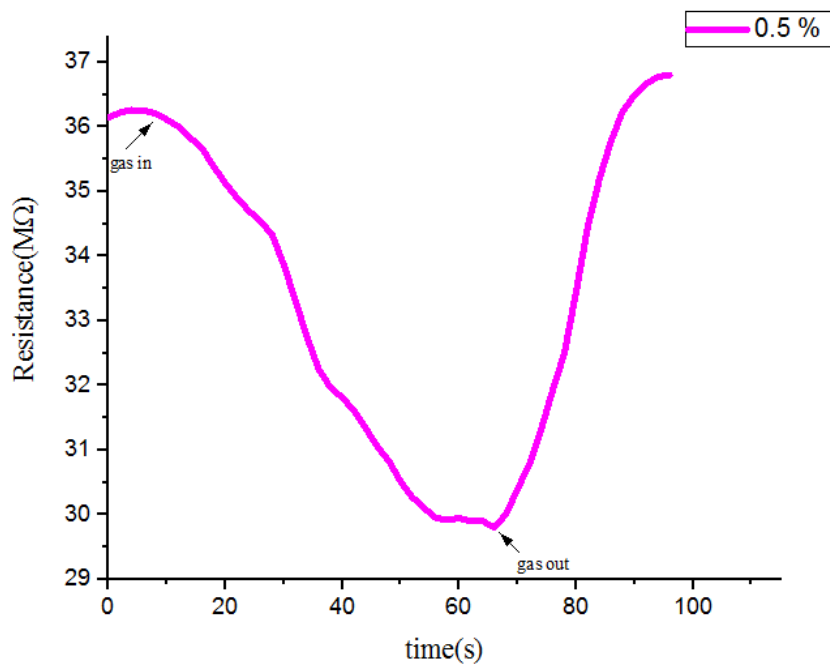
شکل ۴-۲۲. مقاومت نمونه Z بر حسب زمان در حضور ۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



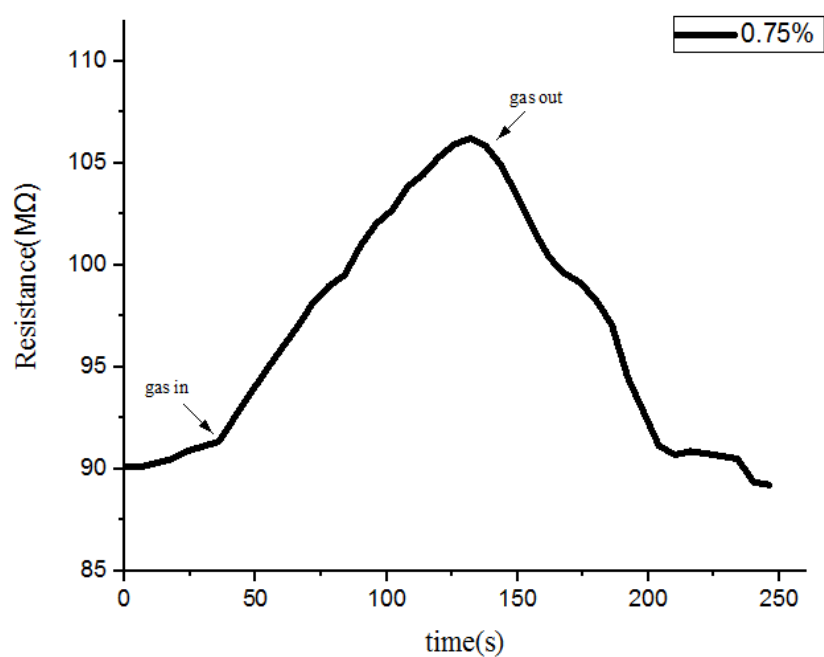
شکل ۴-۲۳. مقاومت نمونه ZA1 بر حسب زمان در حضور ۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



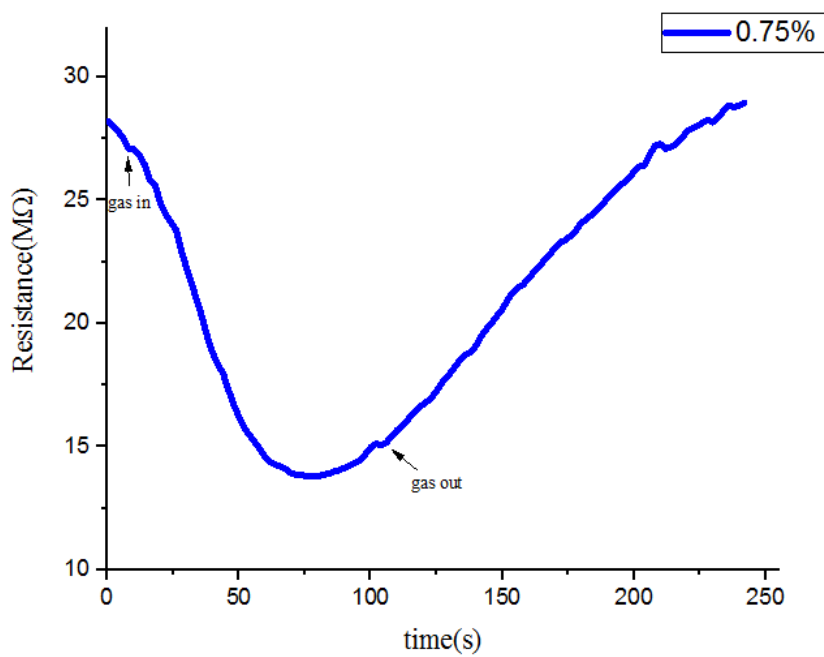
شکل ۴-۲۴. مقاومت نمونه Zn5 بر حسب زمان در حضور ۰.۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



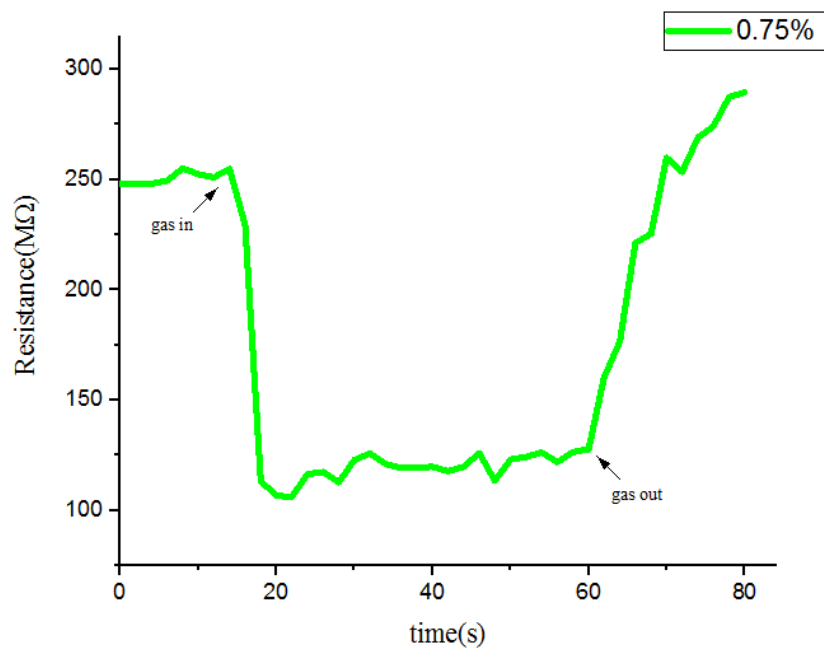
شکل ۴-۲۵. مقاومت نمونه Zn10 بر حسب زمان در حضور ۰.۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



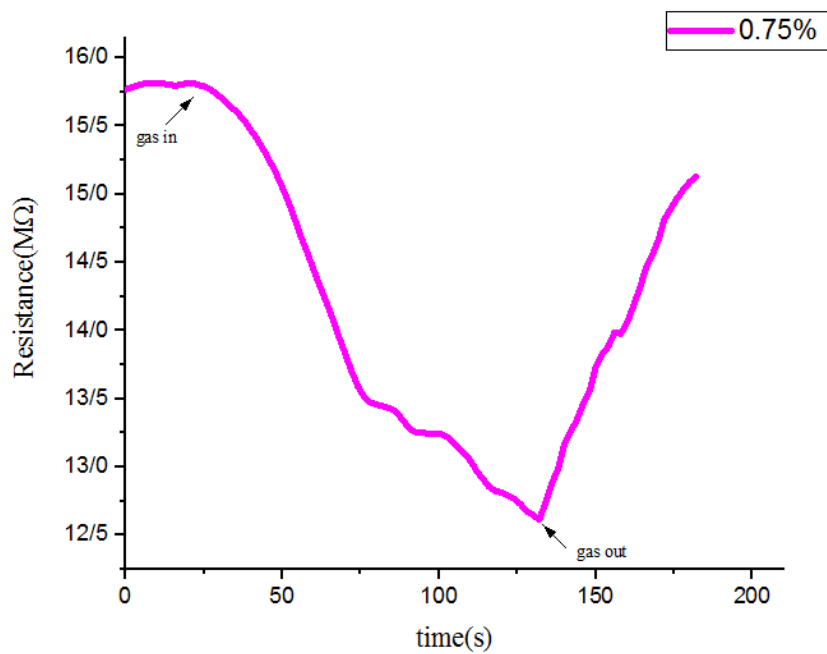
شکل ۴-۲۶. مقاومت نمونه Z بر حسب زمان در حضور ۰.۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



شکل ۴-۲۷. مقاومت نمونه ZA1 بر حسب زمان در حضور ۰.۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



شکل ۴-۲۸. مقاومت نمونه ZN5 بر حسب زمان در حضور ۰.۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



شکل ۴-۲۹. مقاومت نمونه ZN10 بر حسب زمان در حضور ۰.۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

تغییرات حساسیت

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌هایی که در مورد یک حسگر گاز مورد بررسی قرار می‌گیرد، حساسیت حسگر می‌باشد. در واقع این مولفه از تغییر میزان مقاومت حسگر گازی در هنگام قرار گرفتن در محیط‌های گازی (اکسنده و یا کاهنده) ناشی می‌شود. برای بررسی حساسیت حسگر گازی از رابطه زیر استفاده می‌شود.

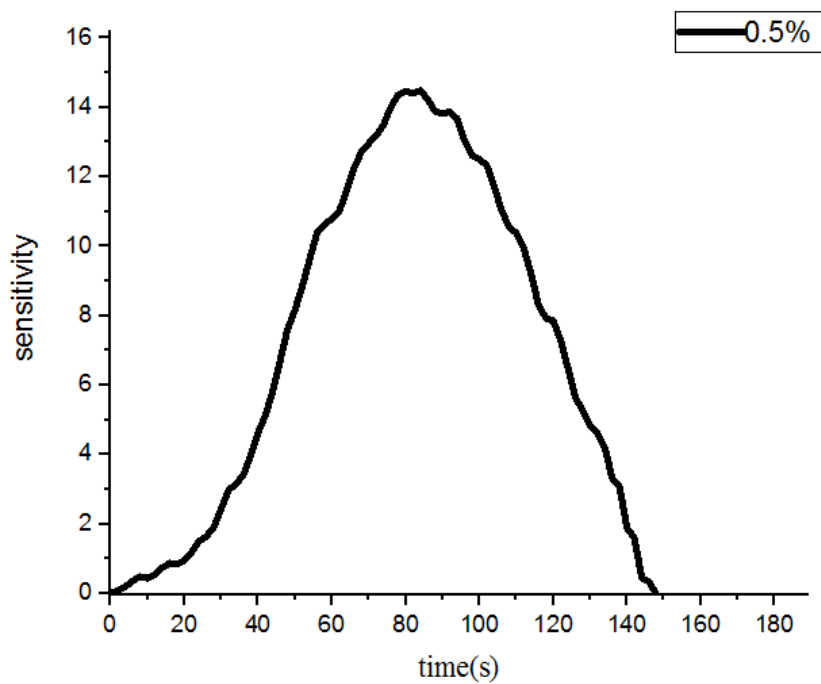
$$S = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \quad (۷-۴)$$

که در آن R_a و R_g به ترتیب مقاومت حسگر در مجاورت هوا و گاز دی‌اکسیدکربن در محفظه تست حسگری است.

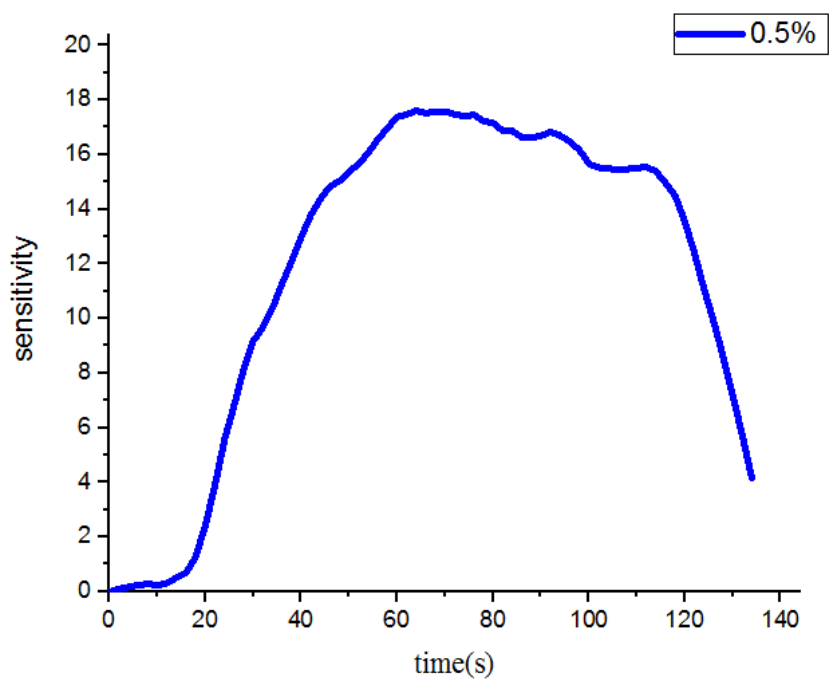
نمودارهای (۴-۳۰) تا (۴-۳۷) حساسیت حسگر مقاومت نمونه‌های Z، ZA1، ZN5 و ZN10 را قبل و بعد از ورود و خروج گاز دی‌اکسیدکربن به محفظه تست حسگری نشان می‌دهد. تا لحظه ورود گاز حساسیت تقریباً صفر است بعد از ورود گاز، مقدار آن شروع به افزایش می‌کند و بعد از رسیدن به یک قله در لحظه خروج گاز شروع به کاهش می‌کند. از مقایسه نمودارهای مذکور می‌توان نتیجه گرفت که ماکزیمم تغییر حساسیت برای نمونه‌هایی که دارای ناخالصی هستند بیشتر از نمونه‌ی اکسیدروی خالص است و این نشان می‌دهد که نمونه‌های دارای ناخالصی‌های نقره و نیکل جواب بهتری نسبت به نمونه‌های خالص از خود نشان می‌دهند اما ناخالصی بیش از حد نیکل (۱۰٪) منجر به کاهش حساسیت نسبت به نمونه‌ی ۵٪ به دلیل سطح ویژه کمتر و تراکم بالای انباشت گردید.

❖ بالاترین حساسیت مربوط به نمونه‌ی دارای ۵٪ ناخالصی نیکل است.

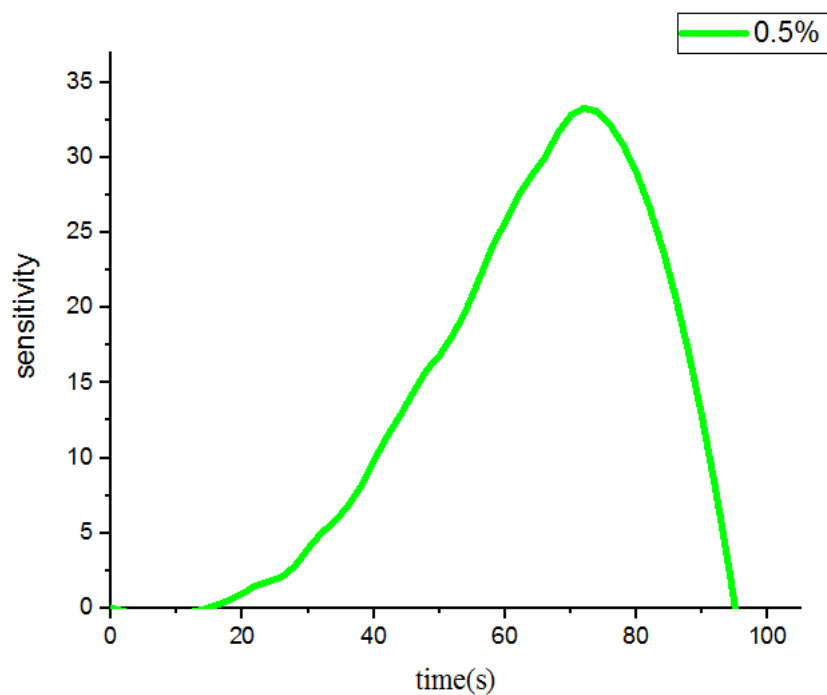
❖ حساسیت نمونه‌ها در غلظت ۷۵٪/۰/۵ بیشتر از غلظت ۵٪/۰/۵ در هر ۴ نمونه می‌باشد.



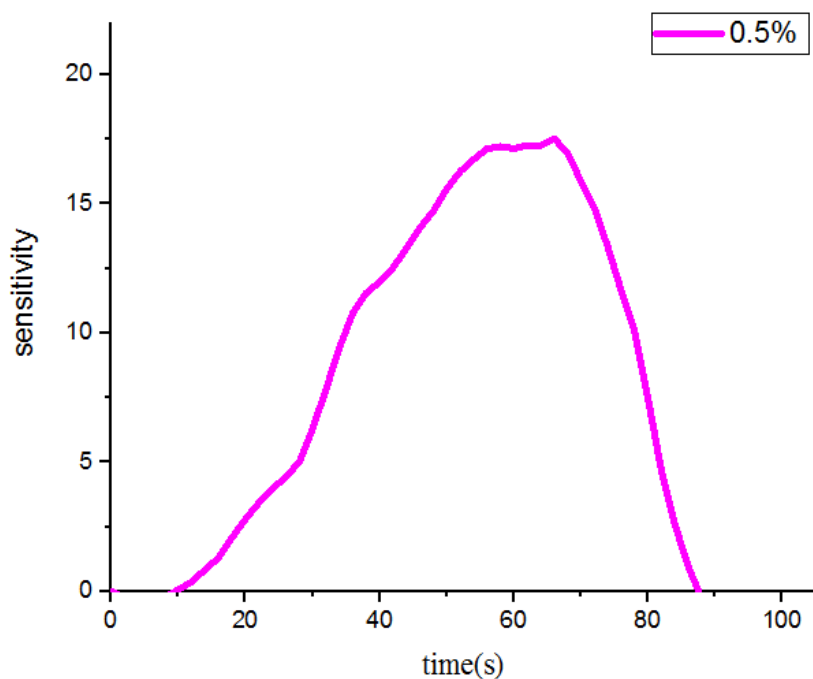
شکل ۳۰-۴. حساسیت نمونه Z بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه ی سانتی گراد



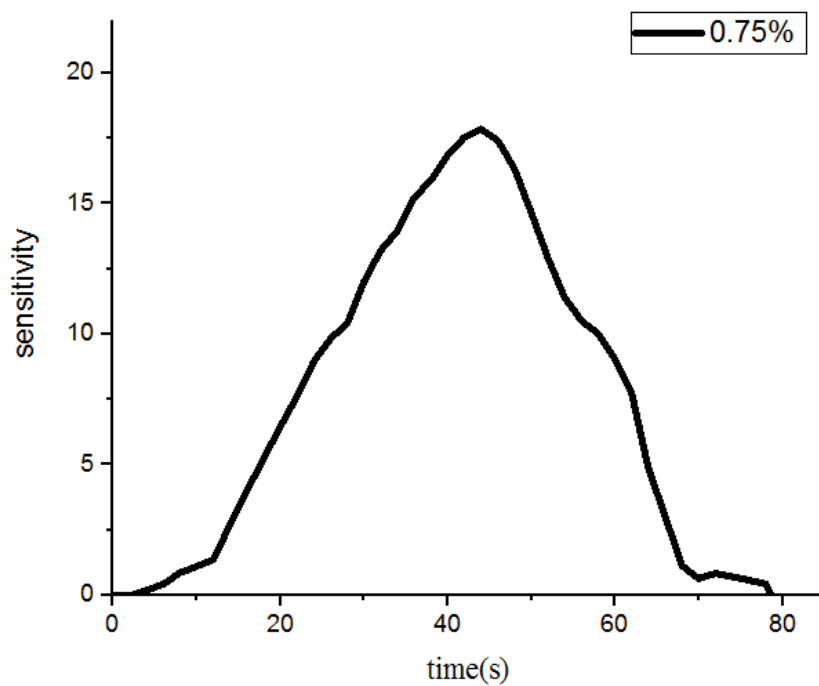
شکل ۳۱-۴. حساسیت نمونه ZA1 بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه ی سانتی گراد



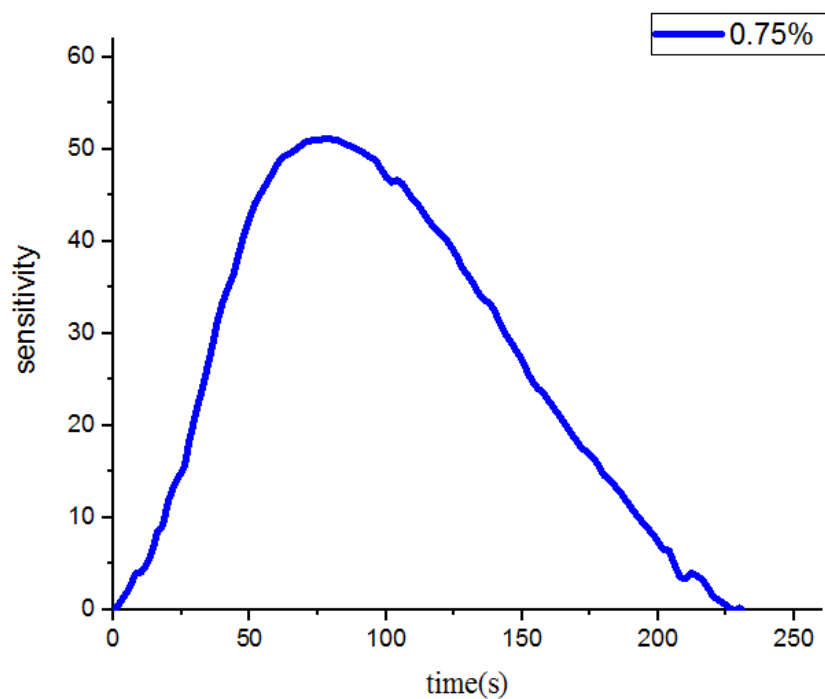
شکل ۴-۳۲. حساسیت نمونه ZN5 بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



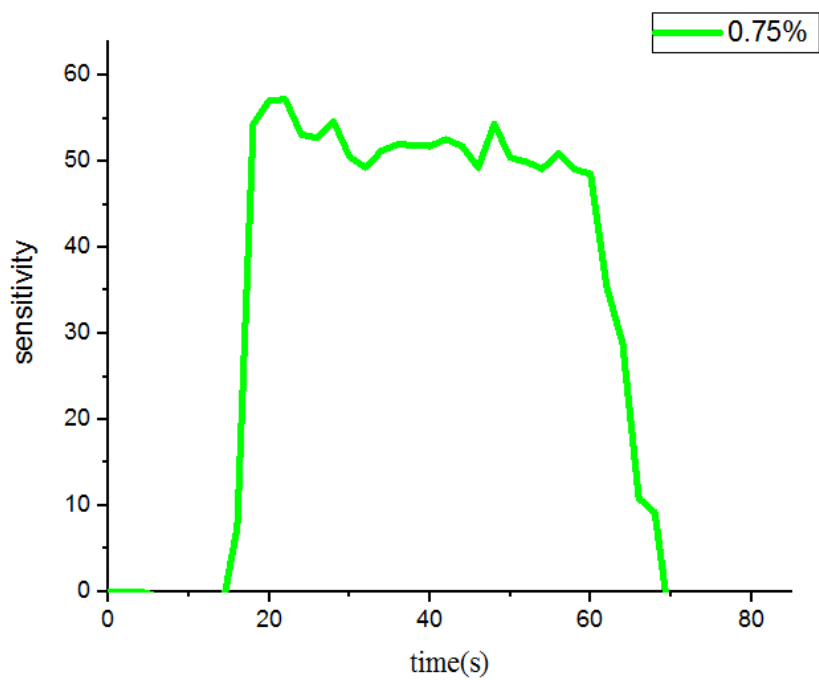
شکل ۴-۳۳. حساسیت نمونه ZN10 بر حسب زمان در حضور ۰/۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



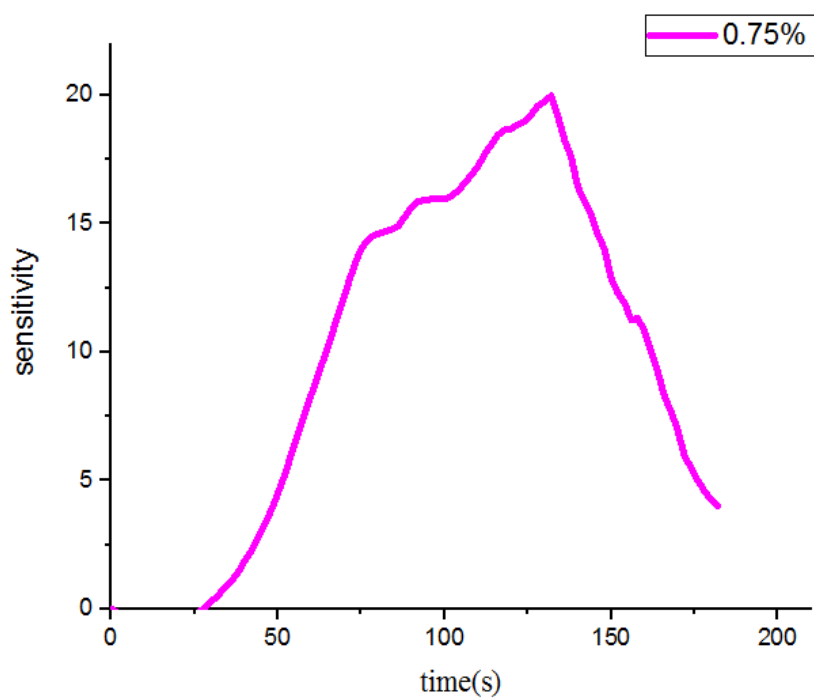
شکل ۴-۳۴. حساسیت نمونه Z بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



شکل ۴-۳۵. حساسیت نمونه ZA1 بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



شکل ۴-۳۶. حساسیت نمونه ZN5 بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



شکل ۴-۳۷. حساسیت نمونه ZN10 بر حسب زمان در حضور ۰/۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

زمان پاسخ و بازیابی

زمان پاسخ (بازیابی) مدت زمانی تعریف می‌شود که نیاز است تغییرات مقاومت ماده حسگری از موقع ورود و خروج گاز هدف از صفر درصد (۹۰٪) به ۹۰٪ (صفر درصد) برسد. یکی از پارامترهای مهم حسگرهای گازی نانوساختاری، پاسخ سریع آن‌ها به حضور گاز در محیط است.

نمودار (۴-۳۸) زمان پاسخ حسگر نمونه‌های Z، ZA1، ZN5 و ZN10 را در حضور گاز دی‌اکسیدکربن نشان می‌دهد. داده‌های مقاومت دقیقاً همان داده‌های بخش قبلی می‌باشد. زمان پاسخ برای حسگر نمونه‌های Z، ZA1، ZN5 و ZN10 به ۰/۵٪ از گاز CO₂ در دمای کار ۳۰۰°C به ترتیب برابر ۵۴، ۳۹، ۴۱ و ۴۳ ثانیه است و این نشان می‌دهد که زمان پاسخ در حالتی که حسگر ZnO دارای ناخالصی نیکل و نقره می‌باشد سریع‌تر است.

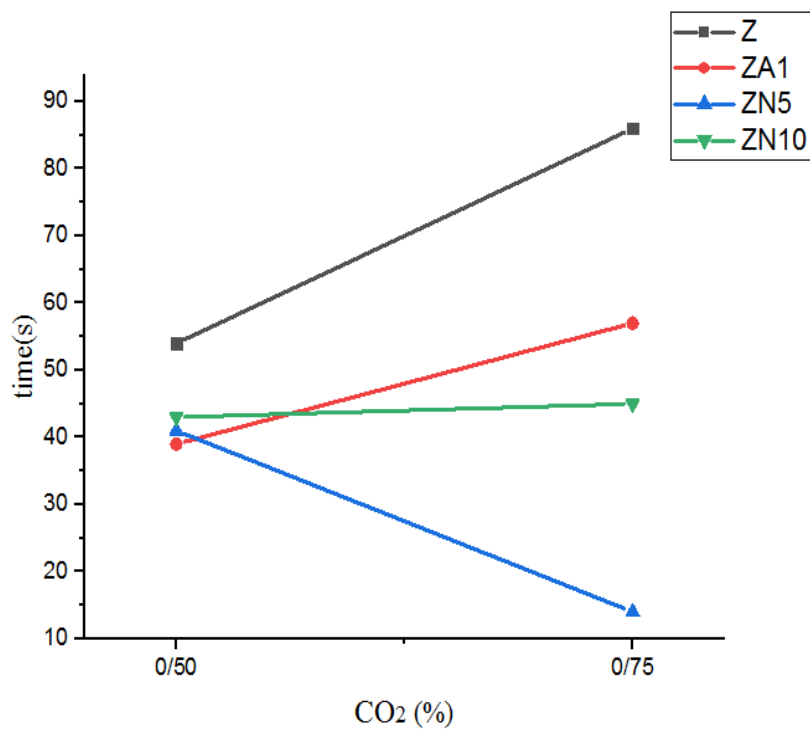
زمان بازیابی برای حسگر نمونه‌های Z، ZN5 و ZN10 به ۰/۵٪ از گاز دی‌اکسیدکربن در دمای کار ۳۰۰°C به ترتیب برابر ۵۹، ۱۴ و ۲۱ ثانیه به دست آمده است. در حالی که برای نمونه ZA1 مقداری در تست‌ها حاصل نشد. این مقادیر نشان می‌دهند که زمان بازیابی در حالتی که حسگر ZnO دارای ۵٪ ناخالصی نیکل می‌باشد نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است.

زمان پاسخ برای حسگر نمونه‌های Z، ZA1، ZN5 و ZN10 به ۰/۷۵٪ از گاز دی‌اکسیدکربن در دمای کار ۳۰۰°C به ترتیب برابر ۸۶، ۵۷، ۱۴ و ۴۵ ثانیه است؛ و این نشان می‌دهد که در غلظت ۰/۷۵٪ نیز زمان پاسخ در حالتی که حسگر ZnO دارای ناخالصی نیکل و نقره می‌باشد سریع‌تر است؛ و بهترین زمان پاسخ مربوط به نمونه اکسیدروی با ۵٪ ناخالصی نیکل است.

زمان بازیابی برای حسگر Z، ZA1 و ZN5 به ۰/۷۵٪ از گاز دی‌اکسیدکربن در دمای کار ۳۰۰°C به ترتیب برابر ۹۵، ۹۵ و ۲۰ ثانیه به دست آمده است. در حالی که برای نمونه ZN10 مقداری در تست‌ها حاصل

نشد. این مقادیر نشان می‌دهند که زمان بازیابی در حالتی که حسگر ZnO دارای ۵٪ ناخالصی نیکل می‌باشد نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است.

❖ خلاصه‌ای از زمان پاسخ و بازیابی حسگر نمونه‌های مختلف در دو غلظت متفاوت به همراه حساسیت در جداول (۴-۱۳) و (۴-۱۴) قابل مشاهده است.



شکل ۴-۳۸. زمان پاسخ نمونه‌های Z، ZA1، ZN5 و ZN10 در معرض گاز دی‌اکسیدکربن در هر دو غلظت ۵٪ و ۷۵٪

جدول ۴-۱۳. مقایسه‌ی خصوصیات حسگری نمونه‌های Z، ZA، ZA1، ZN5 و ZN10 در حضور ۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

	حساسیت	زمان پاسخ (s)	زمان بازیابی (s)
Z	۱۴/۵	۵۴	۵۹
ZA1	۱۷/۶	۳۹	-
ZN5	۳۳	۴۱	۱۴
ZN10	۱۷/۵	۴۳	۲۱

جدول ۴-۱۴. مقایسه‌ی خصوصیات حسگری نمونه‌های Z، ZA، ZA1، ZN5 و ZN10 در حضور ۷۵٪ گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

	حساسیت	زمان پاسخ (s)	زمان بازیابی (s)
Z	۱۷/۸	۸۶	۹۵
ZA1	۵۱	۵۷	۹۵
ZN5	۵۷	۱۴	۲۰
ZN10	۱۹	۴۵	-

فصل ۵ : نتیجه گیری و پیشنهادها

نتیجه گیری

با در نظر گرفتن اهمیت زیاد حسگرهای دی اکسیدکربن در بسیاری از موارد از جمله پزشکی، صنایع غذایی، محیط زیست و ... در این تحقیق حسگرهای این گاز مورد مطالعه قرار گرفت. برای ساخت ماده حسگری از اکسیدروی (ZnO) به دلیل تحرک الکترونی بالا، هزینه کم، سادگی در ساخت و ... استفاده شد. سنتز ماده حسگری با استفاده از روش احتراقی صورت گرفت و برای بررسی تاثیر کاتالیست ها در پارامترها و مشخصه های حسگر، به اکسیدروی در حین فرایند سنتز درصدهای مختلف نقره (۰/۲ و ۱ درصد) و نیکل (۵ و ۱۰ درصد) اضافه گردید.

مشخصه های ساختاری و ریخت شناسی مواد سنتز شده تحت آنالیزهای XRD، SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل داده های XRD و تصاویر SEM گرفته شده نشان می دهد که تمامی قله ها در نمونه های کاتالیستی منطبق بر ساختار اکسیدروی خالص می باشد و اکسیدروی در حضور کاتالیست کاملاً ساختار خود را حفظ کرده است. در تمام نمونه ها قله ی اصلی در زاویه ی 36° و ناشی از پراکندگی از صفحه ی (۱۰۱) است. ویژگی های هندسی همه ی نمونه های سنتز شده به صورت نانومیل و به شکل شش گوشه و دارای گروه فضایی $63mc$ هستند. نمونه های کاتالیستی ابعاد کوچک تری نسبت به نمونه ی خالص داشتند که به دلیل تخلخل بالاتر کانال های بیشتری برای انتشار گاز فراهم می کنند، بنابراین پاسخ سریع تری را نسبت به مواد خالص با ابعاد بزرگ تر ایجاد می کنند.

نمونه های ساخته شده در محفظه تست حسگری در معرض گاز دی اکسیدکربن با غلظت های ۰/۵٪ و ۰/۷۵٪ قرار گرفته و تغییرات مقاومت آن ها بررسی شد. از نظر حساسیت نمونه هایی که دارای کاتالیست نقره و نیکل بودند جواب بهتری نسبت به نمونه های خالص و بدون کاتالیست از خود نشان دادند. همچنین بالاترین حساسیت در دو غلظت مورد نظر مربوط به نمونه ی دارای ۰/۵٪ کاتالیست نیکل می باشد و وجود بیش از حد کاتالیست نیکل (۰/۱۰٪) منجر به کاهش حساسیت نسبت به نمونه ی ۰/۵٪ به دلیل سطح ویژه کمتر و تراکم بالای انباشت گردید. زمان پاسخ و بازیابی نیز برای نمونه های کاتالیستی بهتر و سریع تر بود.

پیشنهاده‌ها

❖ بررسی اثر کاتالیست پالادیوم و استرانسیوم برای حسگری گاز CO₂ و مقایسه‌ی آن‌ها با نتایج به

دست آمده

❖ بررسی غلظت‌های بالاتر CO₂

❖ باز پخت پودرهای به دست آمده بعد از مرحله سنتز

❖ استفاده از UV در طی فرایند حسگری



1. Revelle, R., *Introduction: The Scientific History of Carbon Dioxide*, in *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. 2013, American Geophysical Union. p. 1-4.
2. Roller, D.H.D. and M. Thilorier, *Thilorier and the first solidification of a "permanent" gas (1835)*. *Isis*, 1952. 43(2): p. 109-113.
3. Song, C., *Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing*. *Catalysis Today*, 2006. 115(1): p. 2-32.
4. Joshi, S., *Tailored nanostructures for CO₂ gas sensing applications*. 2017.
5. Kessel, D.G., *Global warming — facts, assessment, countermeasures*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2000. 26(1): p.168-157.
6. Dutta, P.K. and R. Radner, *A strategic analysis of global warming: Theory and some numbers*. *Journal of Economic Behavior & Organization*, 2009. 71(2): p. 187-209.
7. Pantò, F., et al., *CO₂sensing properties of electro-spun Ca-doped ZnO fibres*. *Nanotechnology*, 2018. 29(30): p. 305501.
8. Dey, A., *Semiconductor metal oxide gas sensors: A review*. *Materials Science and Engineering: B*, 2018. 229: p. 206-217.
9. Liu, X., et al., *A Survey on Gas Sensing Technology*. *Sensors*, 2012. 12(7): p. 9635-9665.
10. Umar, A. and Y.-B. Hahn, *Metal oxide nanostructures and their applications*. Vol. 3. 2010: American Scientific Publ.
11. Korotcenkov, G. and B.K. Cho, *Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017. 244: p. 182-210.
12. Zhu, Y., et al., *Mesoporous Tungsten Oxides with Crystalline Framework for Highly Sensitive and Selective Detection of Foodborne Pathogens*. *Journal of the American Chemical Society*, 2017. 139(30): p. 10365-10373.
13. Sun, Y.-F., et al., *Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review*. *Sensors*, 2012. 12(3): p. 2610-2631.
14. Korotcenkov, G., *Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?* *Materials Science and Engineering: B*, 2007. 139(1): p. 1-23.
15. Franke, M.E., T.J. Koplin, and U. Simon, *Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter?* *Small*, 2006. 2(1): p. 36-50.
16. Maciel, A.P., et al., *Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. 23(5): p. 707-713.
17. Zhang, M., et al., *Improvement and mechanism for the fast response of a Pt/TiO₂ gas sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010. 148:(1) p. 87-92.

18. Ishihara, T., et al., *Capacitive-type gas sensor for the selective detection of carbon dioxide*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1993. 13(1-3): p. 470-472.
19. Ishihara, T., et al., *Application of mixed oxide capacitor to the selective carbon dioxide sensor: I. Measurement of carbon dioxide sensing characteristics*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. 138(1): p. 173.
20. Herrán, J., et al., *On the structural characterization of BaTiO₃–CuO as CO₂ sensing material*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008. 133(1): p. 315-320.
21. Tanvir, N.B., et al., *Investigation of CO₂ reaction with copper oxide nanoparticles for room temperature gas sensing*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. 4(14): p. 5294-5302.
22. Janotti, A. and C.G. Van de Walle, *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. Reports on progress in physics, 2009. 72(12): p. 126501.
23. Sun, G.-J., et al., *Selective Oxidizing Gas Sensing and Dominant Sensing Mechanism of n-CaO-Decorated n-ZnO Nanorod Sensors*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. 9(11): p. 9975-9985.
24. Vasheghani Farahani, S.K., et al., *Valence-band density of states and surface electron accumulation in epitaxial SnO₂ films*. Physical Review B, 2014. 90.(15).
25. Ali, A.I. and S.H. Kaytbay, *Electrical transport properties of La-BaTiO₃*. Mater. Sci. Appl, 2011. 2: p. 716-720.
26. Liu, M., et al., *Energy Storage Characteristics of BiFeO₃/BaTiO₃ Bi-Layers Integrated on Si*. Materials, 2016. 9(11): p. 935.
27. Dhahri, R., et al., *Enhanced performance of novel calcium/aluminum co-doped zinc oxide for CO₂ sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. 239: p. 36-44.
28. Jeong, Y.J., C. Balamurugan, and D.W. Lee, *Enhanced CO₂ gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. 229: p. 288-296.
29. Chen, W.G., et al., *Improved C₂H₂ sensing properties of Ni doped ZnO nanorods*. Materials Technology, 2015. 30(6): p. 356-361.
30. Shirage, P.M., et al., *Sr-and Ni-doping in ZnO nanorods synthesized by a simple wet chemical method as excellent materials for CO and CO₂ gas sensing*. RSC advances, 2016. 6(86): p. 82733-82742.
31. Schmidt, O., et al., *Analysis of a conducting channel at the native zinc oxide surface*. Superlattices and Microstructures, 2006. 39(1): p. 8-16.
32. Deng, R., Y. Zou, and H. Tang, *Correlation between electrical, optical properties and Ag²⁺ centers of ZnO:Ag thin films*. Physica B: Condensed Matter, 2008. 403(12): p. 2004-2007.
33. Zeferino, R.S., M.B. Flores, and U. Pal, *Photoluminescence and Raman scattering in Ag-doped ZnO nanoparticles*. Journal of applied physics, 2011. 109(1): p. 014308.
34. Tyagi, P., et al., *Metal oxide catalyst assisted SnO₂ thin film based SO₂ gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. 224: p. 282-289.
35. Schaller, E., J.O. Bosset, and F. Escher, *'Electronic noses' and their application to food*. Lebensmittel-Wissenschaft+ Technologie, 1998. 31(4): p. 305-316.

36. Haridas, D., et al., *Effect of thickness of platinum catalyst clusters on response of SnO₂ thin film sensor for LPG*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. 153(1): p. 89-95.
37. Liu, J., et al., *Enhanced Gas Sensitivity and Selectivity on Aperture-Controllable 3D Interconnected Macro-Mesoporous ZnO Nanostructures*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(13): p. 8583-8590.

Abstract

The development and manufacture of carbon dioxide sensors is an important step in supervision the environment and air pollution, as well as controlling its concentration has applications in medicine and the food industry. Detection of carbon dioxide gas has been done using different types of sensors such as electrochemical, non-scattered infrared, solid electrolyte, surface sound wave, etc. These methods have technological and economic disadvantages for practical applications. Meanwhile, gas sensors based on metal oxide semiconductors have been seriously studied due to their excellent sensing properties, low cost, long life and the possibility of minimizing it.

To make a sensor material, zinc oxide (ZnO) used due to the special properties of semiconductor metal oxide such as simplicity in synthesis and fabrication, cost-effectiveness and excellent sensing properties against various oxidizing and reducing gases, etc. The synthesis of the sensor material was performed using the combustion method and to investigate the effect of catalysts on the parameters and characteristics of the sensor, different percentages of silver (0.02% and 1%) and nickel (5 and 10%) were added to zinc oxide during the synthesis process.

Analysis of images taken by SEM and analysis of XRD data shows that the geometric properties of all made samples are nanorods in hexagonal shape. The performance of the made sensor is evaluated by the parameters of sensitivity, response time, recovery, as exposed to carbon dioxide gas with concentrations of 0.5% and 0.75%. In terms of sensitivity and response time, doped samples showed better results than pure samples and without doping. Also, the highest sensitivity is related to the 5% nickel alloy sample.

Keywords : Gas sensor, carbon dioxide, metal oxide semiconductor, zinc oxide, silver catalyst, nickel catalyst



Shahrood University of
Technology

Physics and Nuclear Engineering Faculty of

M.Sc Thesis in Physics-Nano

Study of the Effect of Catalysts on the Performance of Semiconductor Nanostructured Sensor for CO₂ Gas Sensing

By: Khadijeh Zanganeh

Supervisor:
Dr. Hamid Haratizaheh

February 2021