

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

رشته نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشد و مشخصه یابی نانو ساختارهای اکسید نیکل برای کاربرد در حسگرگازی

نگارنده: اعظم شریف زاده

استاد راهنما

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۱۴۰۰

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 به مقدس ترین واژه مادر لغت نامه قلمم

تقدیم بابوسه بردستان پدرم:

کوهی استوار و حامی من که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی، سخاوت، سکوت، مهربانی و...

تقدیم با عشق به مادرم:

سنگ صوری که محبت را از نگاهش آموختم و آفتاب مهرش در آستانه قلمم، پنهان پایرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.

تقدیم به برادرانم:

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

تقدیم به خواهرانم:

که وجودشان شادی، بخش و صفایشان مایه آرامش من است

و اساتید مهربانم:

که عاشقانه سوختند تا گرمای بخش وجود من و روشنگر راهم باشند.

شکر و قدردانی

سپاس خدای بزرگ را که مریاری رساند تا بتوانم این مقطع تحصیلی را به پایان رسانده و گامی در راستای اعتلای علم بردارم. شایسته است که با درود فراوان خدمت خانواده کرامی، دلسوز و خداکارم که همواره چراغ وجودشان روشنگر راه من در سختی ها و مشکلات بوده است، تقدیر و شکر نمایم.

باسپاس فراوان از اساتید راهنمای فریخته ام جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد که در طول مدت انجام این پایان نامه از راهنمودهای علمی و اخلاقی ایشان بهره مند شدم و خداوند بزرگ را شاکرم که افتخار شاگردی ایشان را نصیبم نمود.

همچنین از اساتید محترم جناب آقای دکتر حسین عشقی و جناب آقای دکتر سعید حسامی پیله رود که زحمت داورى این پایان نامه را قبل نموده اند، صمیمانه شکر می نمایم.

در پایان از زحمات جناب آقای مهندس عسکری و تمام دوستانی که در آزمایشگاه خطاتی سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار گذاشتند و همیشه اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار داده اند بسیار سپاسگزار می باشم.

اعظم شریف زاده

تهدنامه

اینجانب اعظم شریف زاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تخت عنوان " رشد و مشخصه یابی نانو ساختارهای اکسید نیکل برای کاربرد در حسگرگازی " تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه 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 پایان نامه 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 می باشد 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 پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، 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 ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه نانوساختارهای اکسید نیکل با دماهای مختلف بازپخت (۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد) به روش گرماآبی تهیه شدند و سپس خواص ساختاری، نوری و همچنین کارایی حسگری آن‌ها در حضور گازهای اتانول و استون مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی اثرمیدانی (FESEM) استفاده شد. طیف‌های XRD نمونه‌ها، تشکیل ساختار مکعبی اکسید نیکل را تایید نمود. نتایج حاصل از بررسی این طیف‌ها نشان دادند اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای بازپخت، افزایش می‌یابد. اندازه بلورک‌های بدست آمده از رابطه دبای شرر در محدوده ۳۶-۴۵ nm است. همچنین تصاویر FESEM نمونه‌ها تجمع نانوذرات و تشکیل ذرات میله مانند در اثر افزایش دمای بازپخت را نشان دادند. بررسی خواص نوری نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنجی UV-VIS نشان داد که با افزایش دمای بازپخت گاف نواری نمونه‌ها کاهش می‌یابد. نتایج بررسی عملکرد حسگری نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰°C و ۷۰۰°C در دمای کار ۲۵۰°C به ترتیب حساسیت بهتری در حضور گازهای اتانول (۲۸/۲۰٪) و استون (۲۴/۶۱٪) از خود نشان دادند.

کلمات کلیدی : اکسیدنیکل، بازپخت، خواص نوری، خواص حسگری

فهرست مطالب

د	فهرست جداول
ه	فهرست اشکال
۱	فصل ۱: مقدمه ای بر نانو ساختارهای اکسید نیکل و کاربردهای آن
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ معرفی اکسید نیکل (NiO)
۴	۳-۱ برخی خواص اکسید نیکل
۴	۱-۳-۱ خواص الکتریکی
۵	۲-۳-۱ خواص اپتیکی
۵	۳-۳-۱ خواص مغناطیسی
۶	۴-۳-۱ خواص ساختاری
۷	۴-۱ کاربردهای اکسید نیکل
۸	۵-۱ انواع نانو ساختارهای اکسید نیکل
۲۱	فصل ۲: مقدمه ای بر حسگرهای گازی
۲۲	۱-۲ مقدمه
۲۲	۲-۲ معرفی حسگر گازی
۲۳	۳-۲ انواع حسگر گازی
۲۴	۱-۳-۲ حسگرهای گازی نیم رسانای اکسید فلزی
۲۶	۴-۲ پارامترهای مهم حسگرهای گازی
۲۶	۱-۴-۲ حساسیت

۲۷.....	۲-۴-۲ گرینش پذیری
۲۷.....	۳-۴-۲ پایداری
۲۷.....	۴-۴-۲ زمان پاسخ و زمان بازیابی
۲۸.....	۵-۴-۲ دمای کار
۲۸.....	۵-۲ کاربردهای حسگرگازی
۲۹.....	۶-۲ سازوکار پاسخ حسگرگازی
۳۰.....	۷-۲ مروری بر مقالات حسگری مبتنی بر نانو ساختارهای اکسیدنیکل
۳۰.....	۱-۷-۲ خواص حسگری نانو ذرات کروی اکسید نیکل
۳۴.....	۲-۷-۲ خواص حسگری نانو ورق‌های اکسیدنیکل
۳۷.....	۳-۷-۲ خواص حسگری نانو پولک‌های اکسید نیکل
۴۰.....	۴-۷-۲ خواص حسگری ساختار گلبرگی اکسید نیکل
۴۳.....	۵-۷-۲ خواص حسگری نانولوله‌های اکسید نیکل خالص و آلاش شده با W

فصل ۳: معرفی مواد، روش سنتز و دستگاه‌های مشخصه یابی

۴۸.....	۱-۳ معرفی روش گرماآبی
۴۹.....	۱-۱-۳ مواد و آماده سازی نمونه‌ها
۵۱.....	۲-۳ معرفی دستگاه‌های مشخصه یابی
۵۱.....	۱-۲-۳ دستگاه پراش پرتو ایکس
۵۳.....	۲-۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبی گسیل میدانی (FESEM)
۵۵.....	۳-۲-۳ مشخصه یابی اپتیکی UV-VIS
۵۶.....	۳-۳ چیدمان دستگاه حسگری

فصل ۴: بررسی خواص ساختاری و کارایی حسگری بر پایه نانو ساختارهای اکسید نیکل

۶۰.....	۱-۴ مقدمه
---------	-----------------

۶۰	۲-۴ مشخصه یابی نمونه‌ها.....
۶۰	۱-۲-۴ طیف پراش پرتو ایکس
۶۳	۲-۲-۴ ریخت‌شناسی سطح.....
۶۵	۳-۲-۴ طیف UV-VIS و گاف نواری.....
۶۹	۳-۴ بررسی رفتار حسگری
۷۹	۴-۴ نتیجه گیری
۸۰	۵-۴ پیشنهادات

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ : برخی از ویژگی‌های مهم اکسید نیکل (II) ۴
- جدول ۱-۴ : اندیس‌های میلر، زوایای پراش، اندازه بلورک، کرنش و پارامترهای شبکه نمونه‌ها ۶۲
- جدول ۲-۴ : مقادیر دمای کار بهینه و بیشینه حساسیت نمونه‌های اکسید نیکل بازپخت شده در دماهای مختلف در حضور ۱۰۰۰ ppm از بخارهای اتانول و استون ۷۳
- جدول ۳-۴ : مقادیر زمان پاسخ و زمان بازیابی در حضور ۱۰۰۰ ppm از بخارهای اتانول و استون برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف در دمای کار بهینه ۷۷

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختار بلوری اکسید نیکل ۳
- شکل ۱-۲: ساختار شش گوشه اکسید نیکل ۶
- شکل ۱-۳: ساختار مکعبی ۷
- شکل ۱-۴: نمایش کلی نانو ساختارها از لحاظ ابعاد آن ۹
- شکل ۱-۵: میکروگراف های TEM و SEM از (الف) نقاط کوانتومی، (ب) نانوکره، (ج) نانوسیم، (د) نانومیله، (ه) نانو صفحات، (ف) نانودیسک، (گ) نانوکره، (ح) ساختار گلبرگی ۱۰
- شکل ۱-۶: طیف XRD نانوذرات NiO ۱۱
- شکل ۱-۷: تصویر SEM نانوذرات NiO ۱۲
- شکل ۱-۸: الگوی پراش X برای نمونه های N1، N0 و N2 ۱۳
- شکل ۱-۹: (الف) تصاویر میدان روشن، (ب) تصاویر HRTEM، (ج) الگوهای SAED و (د) توزیع اندازه ذرات N1، N0 و N2 ۱۴
- شکل ۱-۱۰: تصاویر FESEM از نانوذرات NiO در بزرگنمایی مختلف ۱۴
- شکل ۱-۱۱: تصاویر HR-TEM نانوذرات NiO با بزرگنمایی متفاوت ۱۵
- شکل ۱-۱۲: تصاویر SEM از نانو ورق ها (الف و ب) و نانوسیم ها (ج و د) NiO سنتز شده ۱۷
- شکل ۱-۱۳: الگوهای XRD از نانو ورق ها (A) و نانوسیم (B) متخلخل NiO ۱۷
- شکل ۱-۱۴: مورفولوژی سطح لایه های NiO که با غلظت های مختلف لیتیوم انباشت شده اند ۱۹
- شکل ۱-۱۵: (الف) الگوهای XRD (ب) طیف های رامان (ج) مشخصه یابی IV لایه های نازک NiO آرایش شده با غلظت های مختلف L ۲۰
- شکل ۱-۲: (الف) تصویر TEM، (ب) تصویر HR-TEM ۳۱
- شکل ۲-۲: (الف) ویژگی های I-V حسگر NiO در دمای اتاق در هوای خشک (ب) منحنی پاسخ گاز حسگر NiO در مقابل دمای کار تا 10ppm گاز Cl₂ در هوای خشک، (ج) منحنی پاسخ گاز

حسگر NiO به عنوان تابعی از غلظت $2-200 \text{ ppm Cl}_2$ در دمای 200°C درجه سانتیگراد در هوای خشک و (د) زمان پاسخ و بازیابی در مقابل غلظت Cl_2 ۳۲

شکل ۳-۲: (الف) منحنی پاسخ حسگر نانوذرات NiO به Cl_2 با غلظت گاز 10 ppm در هوای خشک در دمای 200°C درجه سانتیگراد، (ب) پاسخ گاز حسگر نانوذرات NiO به 10 ppm از گاز Cl_2 در شرایط مختلف رطوبت نسبی ($0-80\%$)، (ج) منحنی های گزینش پذیری گاز حسگر نانوذرات NiO تا 10 ppm از گازهای مختلف در دمای 200°C درجه سانتیگراد، و (د) رفتار زمان پاسخگویی به مدت 60 روز، که بر ثبات بلندمدت برتر حسگر دلالت دارد ۳۳

شکل ۴-۲: (الف) تصویر FESEM از نانورق های NiO (داده های EDS را نشان می دهد)، (ب) تصویر FESEM با بزرگنمایی بالا از نانورق های NiO (ج) تصویر TEM از نانورق های NiO، (د) تصویر TEM با بزرگنمایی بالا از نانورق های NiO ۳۵

شکل ۵-۲: (الف) مقاومت حسگر به عنوان تابعی از دما، (ب) نمودار پایداری برای حسگر NiO در دمای 250°C درجه سانتی گراد، (ج) بهینه سازی دمای کار برای حسگر NiO برای سنجش هیدروژن، (د) نمودار گزینش برای NiO در دمای 250°C ۳۶

شکل ۶-۲: پاسخ مقاومتی گذراحسگر NiO در غلظت گازهای مختلف در دمای 250°C درجه سانتی گراد ۳۷

شکل ۷-۲: نانوپولک های فوق نازک مرتبه ای سنتز شده ۳۸

شکل ۸-۲: (الف) پاسخ گازی حسگر نانوپولک های NiO سنتز شده به سمت 30 ppm متان در دماهای مختلف کار ($100-350^\circ\text{C}$)، (ب) پاسخ گازی حسگر نانوپولک های فوق نازک سنتز شده به غلظت های مختلف CH_4 در محدوده $2-50 \text{ ppm}$ در دمای 225°C ، (ج) منحنی های پاسخ و بازیابی حسگر نانوپولک های فوق نازک سنتز شده به 20 و 30 ppm متان در دمای 225°C ، (د) پاسخ حسگر نانوپولک NiO به نسبت 30 ppm از گازهای مختلف آزمایش در 225°C و (ه) پایداری بلند مدت حسگر نانوپولک های NiO تا 20 و 30 ppm CH_4 در دمای 225°C ۴۰

شکل ۹-۲: تصاویر SEM و TEM از (الف-ج) ساختار گلبرگی سلسله مراتبی NiO سرهم شده با نانوسوزن ها و (د-ی) ساختار گلبرگی سلسله مراتبی NiO سرهم شده با نانورق ها ۴۲

شکل ۱۰-۲: ویژگی های پاسخ-بازیابی حسگرها در دمای 300°C تحت 200 ppm اتانول ۴۳

شکل ۱۱-۲: تصاویر FESEM نانولوله های (الف،ب) NiO خالص (ج،د) 2% و (ه،و) 4% و (ز،ی) 6% نانولوله های W-NiO ۴۴

شکل ۲-۱۲: پاسخ حسگرهای نانولوله های NiO خالص و W-NiO با مقادیر آلاینش متفاوت به ppm ۱۰ اتانول در دمای 200°C تغییر مقدار آلاینش W (0%, 2%, 4%, 6%) در نانولوله های W-NiO در دمای 200°C (b) تغییر به ppm ۱۰ اتانول ، (c) زمان پاسخ و زمان بازیابی پاسخ های (d) نانولوله های NiO خالص و (e) مقادیر مختلف آلاینش نانولوله های W-NiO تا ppm ۱۰۰ گازهای مختلف در دمای 200°C ۴۶

شکل ۳-۱: شماتیکی از مراحل آماده سازی نمونه ها ۵۰

شکل ۳-۲: تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس دانشگاه کاشان ۵۳

شکل ۳-۳: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۵۴

شکل ۳-۴: دستگاه UV-Vis مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۵۵

شکل ۳-۵: چیدمان دستگاه حسگر گازی دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۵۷

شکل ۴-۱: طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های اکسید نیکل در دماهای مختلف بازپخت ۶۱

شکل ۴-۲: نمودارهای ویلیامسون هال برای نمونه های (الف) N_1 ، (ب) N_2 ، (ج) N_3 ۶۲

شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه های N_1 (الف و ب)، N_2 (ج و د)، N_3 (ه و ی) ۶۴

شکل ۴-۴: طیف های جذب بر حسب طول موج برای نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف ۶۶

شکل ۴-۵: رنگ نمونه های باز پخت شده در دماهای مختلف بازپخت (الف) N_1 (ب) N_2 (ج) N_3 ۶۷

شکل ۴-۶: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه N_1 ۶۷

شکل ۴-۷: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه N_2 ۶۸

شکل ۴-۸: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه N_3 ۶۸

شکل ۴-۹: مشخصه های جریان ولتاژ نمونه های اکسید نیکل در شرایط دمای اتاق و عدم حضور نور ۷۰

شکل ۴-۱۰: پاسخ نمونه N_1 بر حسب دمای کار در حضور ppm ۱۰۰۰ بخارهای اتانول و استون ۷۱

شکل ۴-۱۱: پاسخ نمونه N_2 بر حسب دمای کار در حضور ppm ۱۰۰۰ بخارهای اتانول و استون ۷۲

شکل ۴-۱۲: پاسخ نمونه N_3 بر حسب دمای کار در حضور ۱۰۰۰ ppm بخارهای اتانول و استون
۷۲.....

شکل ۴-۱۳: پاسخ نمونه N_1 بر حسب غلظت های مختلف گاز در دمای کار بهینه (250°C)
۷۴.....

شکل ۴-۱۴: پاسخ نمونه N_2 بر حسب غلظت های مختلف گاز در دمای کار بهینه
۷۴.....

شکل ۴-۱۵: پاسخ نمونه N_3 بر حسب غلظت های مختلف گاز در دمای کار بهینه (250°C)
۷۵.....

شکل ۴-۱۶: مشخصه های پاسخ-بازیابی نمونه N_1 در حضور ۱۰۰۰ ppm گازهای اتانول و استون
۷۶.....

شکل ۴-۱۷: مشخصه های پاسخ-بازیابی نمونه N_2 در حضور ۱۰۰۰ ppm گازهای اتانول و استون
۷۷.....

شکل ۴-۱۸: مشخصه های پاسخ-بازیابی نمونه N_3 در حضور ۱۰۰۰ ppm گازهای اتانول و استون
۷۷.....

فصل اول:

مقدمه ای بر نانو ساختارهای اکسید نیکل و کاربردهای آن

۱-۱ مقدمه

فناوری نانو، توانمندی ساخت مواد در مقیاس نانو و استفاده از خواصی است که در این سطوح ظاهر می‌شوند که با نمونه‌های عمده آن متفاوت است. این خصوصیات نتیجه پدیده‌های جذاب مانند اثر محدودیت کوانتومی و بزرگی نسبت سطح به حجم در آن‌ها می‌باشد. به همین دلیل نانومواد در فناوری نانو از اهمیت بالایی برخوردار هستند. خواص نانومواد به ابعاد، ریختار، شکل، تبلور و غیره آن‌ها بستگی دارد. در میان نانومواد، نانوساختارهای نیم‌رساناهای اکسید فلزی به دلیل ویژگی‌های عملکردی و کاربردهای بالقوه آن‌ها در دستگاه‌های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی بسیار مورد توجه هستند [۱]. در سال‌های اخیر توجه زیادی به تولید نانوساختارهای اکسید فلزی شده است زیرا آن‌ها دارای سطح وسیع و خاصیت جذب استثنایی می‌باشند.

تاکنون، مواد متعلق به خانواده اکسید رسانای شفاف^۱ (TCO) برای این منظور استفاده شده است. اکثر TCO های استاندارد صنعت، اکسیدهایی با گاف انرژی پهن (مثلاً $3/1\text{eV}$) و نوع n (مانند ZnO و SnO_2 ، In_2O_3) هستند که با آلیش بی‌ظرفیتی^۲ یا تشکیل تهی‌جای اکسیژن می‌توان هدایت آن‌ها را بیشتر تنظیم کرد. اخیراً، فیلم‌های رسانای نیمه شفاف نوع P اکسید نیکل (NiO) به دلیل اهمیت آن‌ها در چندین کاربرد علمی، از جمله مواد برای دستگاه‌های صفحه نمایش الکتروکرومیک، لایه‌های حسگر عملکردی در حسگرهای شیمیایی، دستگاه‌های الکترونیکی و خواص مغناطیسی نانو ذرات توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱].

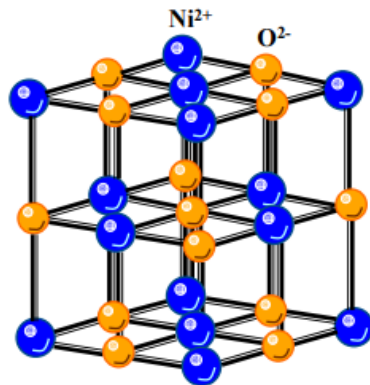
در این فصل ابتدا به معرفی اکسید نیکل، خواص و کاربردهای مختلف آن می‌پردازیم و سپس مورفولوژی نانو ساختارهای مختلف آن را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

¹ The transparent conducting oxide

² Aliovalent doping

۲-۱ معرفی اکسید نیکل (NiO)

اکسید نیکل با فرمول شیمیایی NiO تنها اکسید پایدار از نیکل است و ساختار آن مشابه ساختار سدیم کلرید (نمک طعام) به صورت مکعبی می باشد که در آن کاتیون های Ni دارای حالت ظرفیت جزئی $+2$ ($3d^8$) هستند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: ساختار بلوری اکسید نیکل [۱].

اکسید نیکل از نظر حرارتی بسیار پایدار می باشد اما در دماهای بالای 1230°C طبق واکنش برگشت پذیر زیر می تواند تجزیه شود:



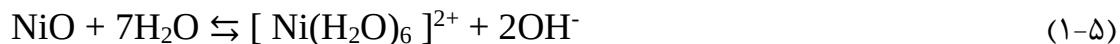
اکسید نیکل (II) را می توان به طور مستقیم از اکسایش عنصر Ni با حرارت دادن (در دماهای بالاتر از 400°C) در مجاورت هوا یا گاز اکسیژن طی واکنش زیر به دست آورد:



همچنین اکسید نیکل (II) را با تجزیه حرارتی هیدروکسید نیکل (II) و برخی از نمک های نیکل دار دو ظرفیتی (مانند نیترات، کربنات و غیره) طی واکنش های زیر می توان به دست آورد:



مشابه با تمام ترکیبات نیکل دار، اکسید نیکل نیز سمی و یک اکسید بازی می باشد و ویژگی های آفوتتری (دوخصلتی) از خود نشان می دهد و در آب حل نمی شود:



با اسیدها واکنش می دهد:



ترکیبات نیکل، مانند اکسید نیکل (II) یک ماده سرطانزا (از طریق استنشاق پودر آن) به شمار می روند و در تماس با چشم ها یا پوست می تواند منجر به سوزش شود. جدول ۱-۱، برخی از ویژگی های اکسید نیکل (II) را نشان می دهد.

جدول ۱-۱: برخی از ویژگی های مهم اکسید نیکل (II) [۲].

ویژگی های اکسید نیکل (II)	
NiO	فرمول مولکولی
۷۴/۶۹۲۸ g/mol	جرم مولی
جامد بلوری سبزرنگ	ظاهر
۶/۶۷g/cm ³	چگالی
۱۹۵۵°C	نقطه ذوب
ناچیز	حلالیت در آب
۲/۱۸۱۸	ضریب شکست

۳-۱ برخی خواص اکسید نیکل

۱-۳-۱ خواص الکتریکی

اکسید نیکل یک نیم رسانای نوع p است که سازوکار لایه ها به حضور تهی جاهای Ni^{2+} یا اکسیژن درون شبکه ای لایه ها مرتبط می باشد. بر اساس آخرین مطالعات، رسانندگی نوع p در NiO توسط حالت های حفره ای ایجاد می شود که از طریق تهی جاهای Ni در مورد محیط های غنی از اکسیژن ایجاد می شود [۳]. خواص الکتریکی آن به نسبت اتمی Ni/O بستگی دارد. اکسید نیکل خالص دارای مقاومت

ویژه بالا ($10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$) در دمای اتاق است که این افزایش مقاومت به دلیل کاهش چگالی حفره‌هاست که در یک بلور خالص و کامل با گاف نواری پهن انتظار می‌رود. بنابراین هر چه نمونه به تناسب عنصری نزدیک‌تر باشد ماده عایق‌تر می‌شود [۴، ۵]. از طرفی رسانندگی اکسید نیکل در دمای اتاق بسیار پایین و از مرتبه $10^{-11} \text{ ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$ است [۶]. از خواص الکتریکی اکسید نیکل برای کاربردهایی مثل آند در باتری‌های لیتیومی، سلول‌های خورشیدی و حسگرهای گاز شیمیایی استفاده می‌شود [۷-۹].

۱-۳-۲ خواص اپتیکی

اکسید نیکل به دلیل جذب قوی در ناحیه بنفش ($2/95 - 2/75 \text{ eV}$) سبز رنگ است. در صورت وجود اکسیژن اضافی، نیکل می‌تواند مستقیماً به وسیله اکسیژن یا آلایش Li^+ اکسید شود، ضریب جذب بالای محدوده سبز ($2/75 - 1/75 \text{ eV}$) می‌تواند گسترش یافته و NiO به صورت سیاه ظاهر شود. گاف نواری لایه‌های نازک NiO با روش رسوب‌گذاری بین $3/4 \text{ eV}$ تا $4/3 \text{ eV}$ تغییر می‌کند [۳]. اکسید نیکل دارای گاف نواری انرژی پهن و مستقیم می‌باشد و شفافیت اپتیکی زیادی در ناحیه مرئی دارد و از طرفی می‌تواند به عنوان دریافت‌کننده الکترون عمل کند. معمولاً کاهش اندازه ذرات نیم‌رسانای اکسید نیکل منجر به افزایش گاف انرژی می‌گردد [۷-۹].

۱-۳-۳ خواص مغناطیسی

خواص مواد در مقیاس نانو متفاوت از حالت حجمی می‌باشد. اکسید نیکل در حالت حجمی دارای ساختار لوزی رخ^۱ و زیر دمای نیل^۲ ($T_N = 523 \text{ K}$) پاد فرو مغناطیس^۳ است و بالاتر از آن دما دارای ساختار مکعبی و پارامغناطیس می‌باشد؛ به عبارت دیگر اگر نسبت سطح به حجم که عکس اندازه ذرات است، برای ذرات پاد فرو مغناطیس به اندازه کافی بزرگ شود، به دلیل چرخش‌های جبران نشده در

¹ Rhombohedral structure

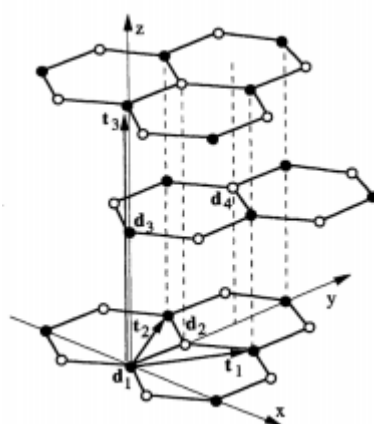
² Néel temperature

³ Antiferromagnetic

سطح ذره، خواص مغناطیسی این ذرات می‌تواند بسیار متفاوت با حالت حجمی مربوطه باشد، هر ذره دارای یک گشتاور مغناطیسی برآیند غیر صفر خواهد بود. به نظر نیل، این گشتاور موازی جهت‌یابی پاد فرو مغناطیس است. ریچاردسون و میلیگان^۱ پذیرفتاری مغناطیسی در حالت سرد شدن در میدان صفر^۲ با دما را برای نانو ذرات NiO انجام دادند و قله‌ای بسیار کمتر از دمای نیل پیدا کردند که این دما با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که رفتار مشاهده شده به دلیل اندازه بلوری بسیار کوچک است که محیط مغناطیسی یون‌های Ni^{2+} را در سطح ذرات تغییر می‌دهد [۱۰]. خواص مغناطیسی به فاکتورهایی مانند، اندازه نانو ذرات، اثرات سطحی و اثرات مرزی بستگی دارد.

۱-۳-۴ خواص ساختاری

اکسید نیکل دارای ساختارهای بلوری و آمورف می‌باشد که بسته به روش به کار رفته و شرایط رشد، انواع مختلفی از ساختارهای بلورین برای اکسید نیکل گزارش شده‌اند. یکی از ساختارهای شناخته شده برای اکسید نیکل، ساختار شش گوشه با ثابت‌های شبکه $a = 0.354 \text{ nm}$ و $c = 0.395 \text{ nm}$ می‌باشد که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۱۱].

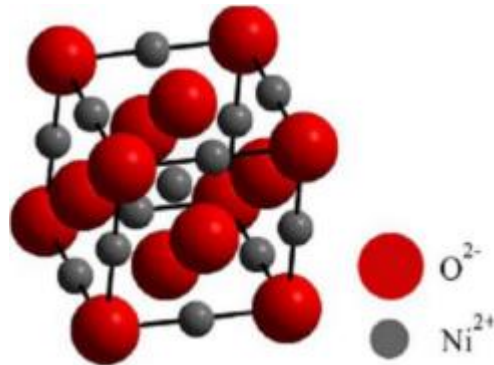


شکل ۱-۲: ساختار شش گوشه اکسید نیکل [۱۱].

¹ Richardson and Miligan

² Zero field cooled magnetic susceptibility

ساختار بلوری دیگر، یک ساختار مکعبی مانند ساختار سدیم کلرید (NaCl) با پارامتر شبکه (nm) ۰/۴۱۹۵ می‌باشد [۱۲] که در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: ساختار مکعبی [۲].

۴-۱ کاربردهای اکسید نیکل

همان‌طور که در بخش‌های قبل گفته شد، اکسید نیکل یک اکسید فلزی انتقالی مهم با ساختار شبکه مکعبی می‌باشد که به دلیل خواص مغناطیسی ویژه بسیار مورد توجه جوامع علمی قرار گرفته است. از جمله مهم‌ترین کاربردهای اکسید نیکل می‌توان به استفاده در کاتد باتری، کاتالیست‌ها، سلول‌های خورشیدی و حسگرهای گازی اشاره نمود. علاوه بر آن، اکسید نیکل در مقیاس نانو خواص بهتری از خود نشان می‌دهد و کاربرد بیشتری نسبت به حالت ماکروسکوپی خود دارد [۱۳-۱۵]. معمولاً کاهش اندازه ذرات نیم رساناهای اکسید نیکل منجر به کاهش قابل توجه در پهنای نوارهای ظرفیت و هدایت می‌شود که این امر سبب افزایش گاف نوار انرژی می‌گردد [۱۶]. ذرات بسیار ریز اکسید نیکل به دلیل داشتن خواص مغناطیسی، کاتالیستی، الکتریکی و اپتیکی منحصربه‌فرد در ساخت لایه‌های الکتروکرمیک، مواد مغناطیسی، کاتدهای باتری‌های قلیایی، آند سل‌های سوخت اکسید جامد، فیبرهای فعال نوری، پیل‌های سوختی، پنجره‌های هوشمند، کامپوزیت‌ها، خازن‌ها و حسگرهای شیمیایی کاربرد دارند [۴، ۵].

اکسید نیکل به عنوان یکی از مواد الکترونی نویدبخش به شمار می‌رود. اخیراً الکترودهای نانو ساختارهایی مانند اکسید نیکل به علت قابلیت‌های بیشتر نسبت به الکترودهای مشابه مورد استفاده بیشتری قرار گرفته‌اند. اکسید نیکل دارای قابلیت حسگری شیمیایی به‌ویژه به عنوان الکتروود منفی در باتری‌های لیتیومی می‌باشد و از این جهت تولید نانو ساختار آن از اهمیت فراوانی برخوردار است [۱۷].

[۱۸].

همچنین لایه‌های رسانای شفاف NiO در طیف وسیعی از کاربردهای دستگاه مانند دیودهای گسیل نور آلی^۱ (OLED)، دستگاه‌های فتوولتائیک، ترانزیستورهای لایه‌نازک (TFT^۲)، دستگاه‌های الکتروکرومیک و حسگرهای گاز استفاده می‌شوند [۳].

۱-۵ انواع نانو ساختارهای اکسید نیکل

وجود نانو ساختارهای متنوع اکسید نیکل باعث طبقه‌بندی آن در بسیاری از زمینه‌های فناوری نانو در میان مواد جدید با کاربردهای بالقوه شده است. دو دلیل اصلی برای استفاده از مواد نانومتری به جای مواد با ساختار ماکروسکوپی وجود دارد که عبارت است از اثرات سطحی و ورود به دنیای فیزیک کوانتوم. منظور از اثرات سطحی، افزایش نسبت سطح به حجم با کوچک‌تر شدن اندازه ذره و رسیدن به ابعاد زیر صد نانومتر می‌باشد. افزایش نسبت اتم‌های سطحی به حجمی در ماده باعث می‌شود تا ویژگی‌های اتم‌های سطحی بر روی ویژگی‌های کل ماده تأثیر بگذارد. همچنین با کاهش ابعاد مطابق قواعد مکانیک کوانتومی می‌تواند منجر به افزایش گاف نواری شود که به آن اثر حبس کوانتومی^۳ گفته می‌شود. یکی از دسته‌بندی‌های متداول نانومواد (نانو ساختارها)، تقسیم‌بندی آن‌ها بر اساس تعداد ابعادی است که در محدوده‌ی نانومتری قرار دارند. مطابق تعریف سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO/TS 80004) نانومواد به دو دسته کلی نانو شیء و مواد نانو ساختار تقسیم می‌شوند. نانو شیء ماده‌ای است که حداقل

^۱ Organic light-emitting diode

^۲ Thin film transistors

^۳ Quantum confinement

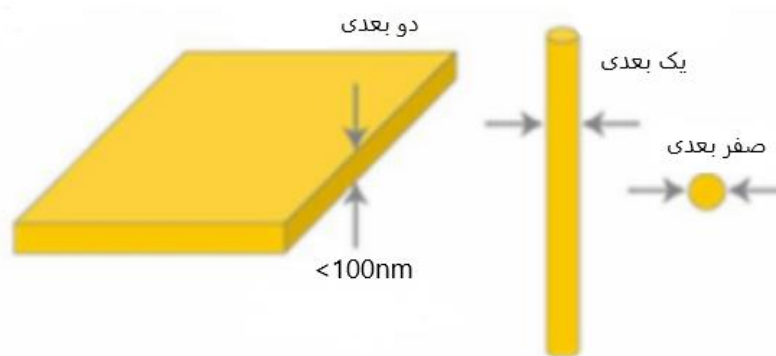
یکی از ابعاد آن در مقیاس نانو باشد. طبق این دسته‌بندی، نانو اشیا به سه دسته نقطه کوانتومی، سیم کوانتومی و چاه کوانتومی تقسیم می‌شوند.

۱. اگر هر سه بعد ماده در مقیاس نانومتری باشد، در دسته نانو ساختارهای صفر بعدی یا نقاط کوانتومی قرار می‌گیرد.

۲. اگر دو بعد ماده در مقیاس نانومتری باشد، نانو ساختار یک‌بعدی یا سیم کوانتومی

۳. اگر یک بعد در مقیاس نانومتری باشد، به آن نانو ساختار دوبعدی یا چاه کوانتومی گفته می‌شود.

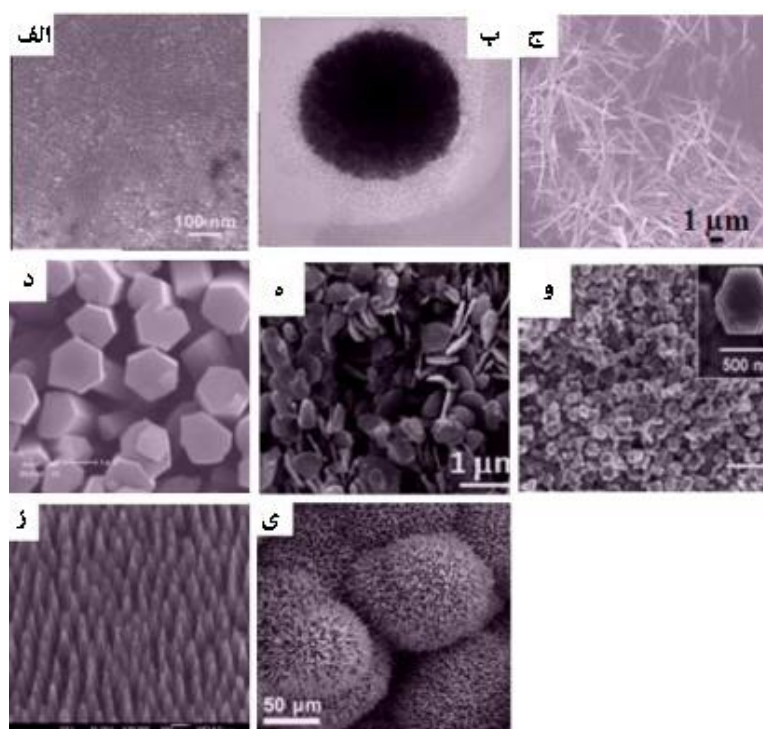
شکل ۱-۴ شمایی از انواع نانومواد صفر، یک، دوبعدی را نشان می‌دهد:



شکل ۱-۴: نمایش کلی نانو ساختارها از لحاظ ابعاد آن.

ساختارهای ناهمگن ساخته شده با ابعاد کم مانند ذرات، ورق‌ها، سیم‌ها، میله‌ها، لوله‌ها یا مخروط‌ها به دلیل ویژگی‌های متمایز آن‌ها در سال‌های گذشته مورد توجه محققان قرار گرفته است. تهیه مواد نانو ساختار خواص قابل توجهی را در زمینه‌های مختلف، به‌ویژه در کاربردهای حسگر گاز نشان داده است. نانومواد سه‌بعدی با توجه به این واقعیت که مواد نانو ساختار دارای سطح نسبتاً وسیعی هستند و مکان‌های جذب کافی برای همه مولکول‌های گاز موجود در یک فضای کوچک را فراهم می‌آورند، مورد توجه تحقیقات گسترده قرار گرفته است. عامل دیگری که به کاربرد نانومواد کمک می‌کند تخلخل است که می‌تواند منجر به انتقال بهتر مولکول‌ها شود. نانو ساختارهای سه‌بعدی نیز به شکل نانو مخروط و ساختار گلبرگی مشخص می‌شوند.

شکل ۱-۵ نانو ساختارهای سلسله مراتبی^۱ مربوط به ابعاد بلوک‌های نانو ساختار را نشان می‌دهد. نانو ساختار سلسله مراتبی به سادگی نشان می‌دهد که ابعاد بزرگ‌تر نانو ساختار از تعداد زیادی بلوک‌های نانو ساختار با ابعاد کم تشکیل شده است. این نانو ساختارهای سلسله مراتبی دارای اشکال غیرخطی هستند که به طور معمول از اتم‌ها، مولکول‌ها یا ذرات به صورت دوبعدی یا سه‌بعدی و در مکانیزم‌های رشد نامتعادل ایجاد می‌شوند [۱۹].



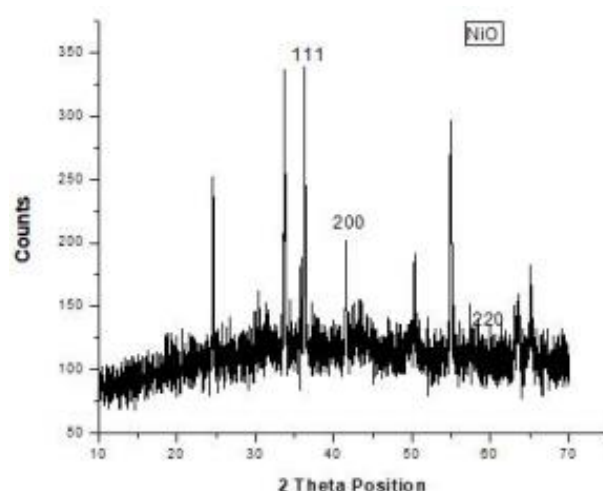
شکل ۱-۵: میکرو گراف‌های TEM و SEM از (الف) نقاط کوانتومی، (ب) نانو کره، (ج) نانوسیم، (د) نانو میله، (ه) نانو صفحات، (و) نانو دیسک، (ز) نانو کره، (ح) ساختار گلبرگی [۱۹].

در ادامه به بررسی مورفولوژی برخی از نانو ساختارهای اکسید نیکل سنتز شده با روش‌های مختلف می‌پردازیم.

¹ The hierarchical nanostructures

۱. شمیم^۱ و همکارانش [۲۰] نانو ذرات NiO را به روش شیمیایی (سل ژل) تهیه کردند. به این ترتیب ترتیب که ابتدا ۳-۴ gr نیترات نیکل ۶ آبه را در ۱۰۰ ml آب مقطر حل شد. محلول تا زمان حل شدن کامل نمک هم زده شد. سپس مقداری ۰/۵ M NaOH به صورت قطره قطره از بورت به محلول اضافه و همزمان pH نیز بررسی شد. رسوبات زمانی ایجاد شد که pH به ۱۱ رسید و رسوبات سبزرنگ نیکل تشکیل شد. این رسوبات ۴-۵ بار با آب یونیزه شسته شده و سپس در دمای ۹۵ درجه سانتی گراد خشک شد تا رطوبت آن از بین برود. رسوب به دست آمده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت در کوره بازپخت شد. مواد بازپخت شده توسط هاون آسیاب شده و نمونه ها تهیه شدند.

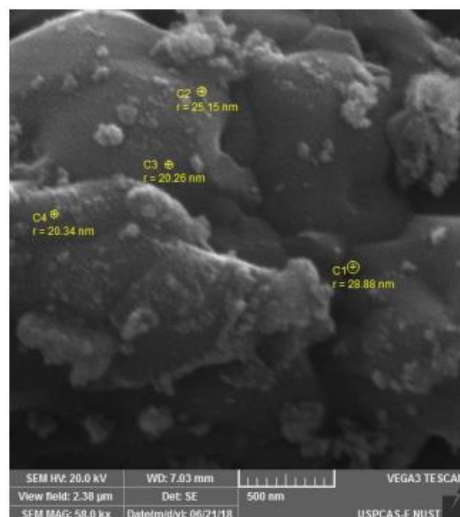
با توجه به داده های طیف XRD در شکل ۱-۶، قله ها شکل تیز و برجسته ای را نشان می دهند که تشکیل نانو ذرات NiO را تأیید می کنند و متوسط اندازه ذرات ۴۵ نانومتر به دست آمد. ظهور صفحات بلور مانند ۱۱۱، ۲۰۰ و ۲۲۰ نشان دهنده تبلور نانو ذرات NiO است.



شکل ۱-۶: طیف XRD نانو ذرات NiO [۲۰].

مطالعه SEM بر روی نانو ذرات NiO شکل گیری نانو ذرات کروی یکنواخت را به دلیل انتخاب دمای مناسب بازپخت نشان داد. نانوذرات تشکیل شده به دلیل انرژی سطحی زیاد و واکنش پذیری بالا، در مکان های مختلف جمع شده اند.

¹ Shamim, A



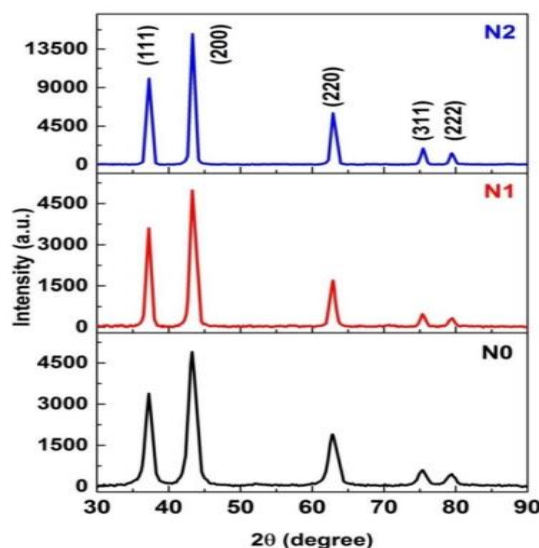
شکل ۱-۷: شکل SEM نانو ذرات NiO [۲۰].

۲. شینا^۱ و همکارانش [۲۱] برای بررسی اثرات اندازه و سطح بر ساختار بلوری و خواص نانوفاز NiO، نانو ذرات با اندازه‌های مختلف را با روش رسوب شیمیایی در دماهای مختلف تهیه کردند. به این ترتیب که ابتدا محلول‌های آبی نیترات نیکل (۶آبه) و کربنات آمونیوم (هرکدام ۰/۱ mM) در دمای اتاق تحت همزن مغناطیسی مخلوط شدند. رسوب آن به مدت یک شب ته‌نشین و با ریختن مایع رویی جمع‌آوری شد. سپس چندین بار با آب مقطر شسته شد تا نمک‌ها و ناخالصی‌های واکنشی از بین بروند. سرانجام، رسوب فیلتر شد و در کوره در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ ساعت خشک شد. پیش ماده به‌دست‌آمده با استفاده از هاون به‌صورت پودر به‌خوبی آسیاب شد. سپس پودر به‌دست‌آمده در دمای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (به ترتیب نمونه‌های N0، N1 و N2) به مدت ۳ ساعت کل سینه شد.

شکل ۱-۸ الگوهای XRD نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. قله‌های پراکندگی با جهت ترجیحی در امتداد صفحه‌ی (۲۰۰) برای همه نمونه‌ها به‌خوبی مشاهده می‌شود که ماهیت بلوری آن‌ها را تأیید می‌کند. قله‌های مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) را می‌توان در ساختار bunsenite مکعبی مرکزسطحی NiO (گروه فضایی: Fm3m) که با طیف

¹ Sheena, P. A.,

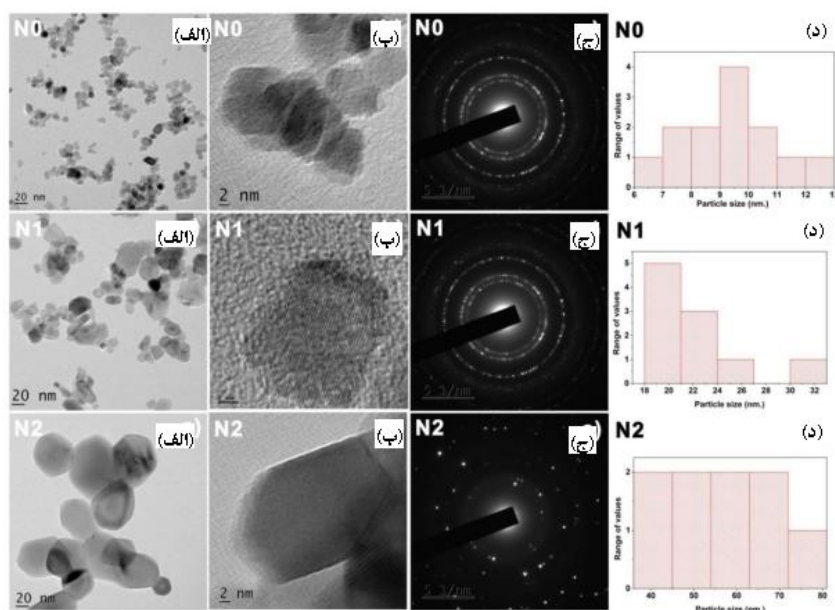
استاندارد JCPDS (No.73-1519) مطابقت دارد، مشاهده کرد. عدم وجود قله‌های اضافی در الگو نشان‌دهنده خلوص فاز نمونه است. قله‌ها با افزایش دمای کلسینه تیزتر و شدیدتر می‌شوند که نشان‌دهنده افزایش اندازه بلورک‌ها و بهبود کیفیت بلوری است. با توجه به کاهش فاصله بین‌صفحه‌ای، قله‌های XRD پس از بازپخت شدن به مقادیر بیشتر 2θ تغییر می‌کنند.



شکل ۱-۸: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های N1، N2 و N3 [۲۱].

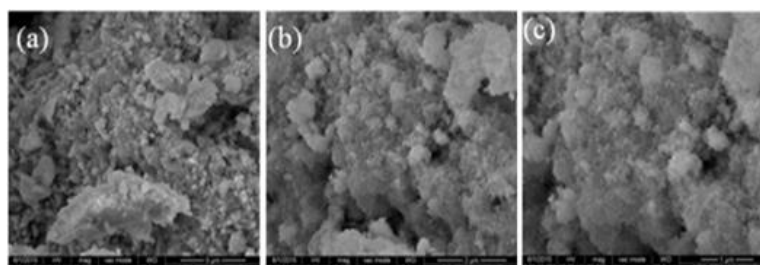
تصویر HRTEM و الگوهای ناحیه انتخاب‌شده^۱ (SAED) در شکل ۱-۹ نشان داده شده است. تصاویر تعداد زیادی ذرات با یک شکل شش‌ضلعی را نشان می‌دهند. رشد ذرات پس از بازپخت از تصاویر مشهود است. نقاط پراش روشن در الگوهای SAED ماهیت بلوری همه نمونه‌ها را تأیید می‌کند. اندازه بزرگ برای N₂ نشان‌دهنده تجمع دانه‌ها پس از بازپخت است.

^۱ selected area diffraction



شکل ۹-۱: (الف) تصاویر میدان روشن، (ب) تصاویر HRTEM، (ج) الگوهای SAED و (د) توزیع اندازه ذرات N0، N1 و N2 [۲۱].

۳. کومار^۱ و همکارانش [۲۲] از یک روش شیمیایی مرطوب برای سنتز نانو صفحات NiO استفاده کردند. به این ترتیب که ابتدا حدود ۲/۶ gr سولفات نیکل در ۱۰۰ ml آب مقطر حل شد. به محلول فوق، ۵۰ ml محلول آبی تری اتیل آمین^۲ (۰/۰۱ M) به آرامی با شرایط همزن ثابت اضافه شد و به طور مداوم به مدت ۲ ساعت هم زده شد. سپس رسوب به دست آمده فیلتر و با مقدار کافی آب شسته شد. پودر خشک شده در هوا در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت در کوره بازپخت شد. شکل ۱۰-۱ تصاویر FE-SEM از پودر NiO را نشان می دهد در نمونه ها نانو ذرات با اندازه متوسط ۹۶ nm با شکل نامنظم تجمع یافته است.

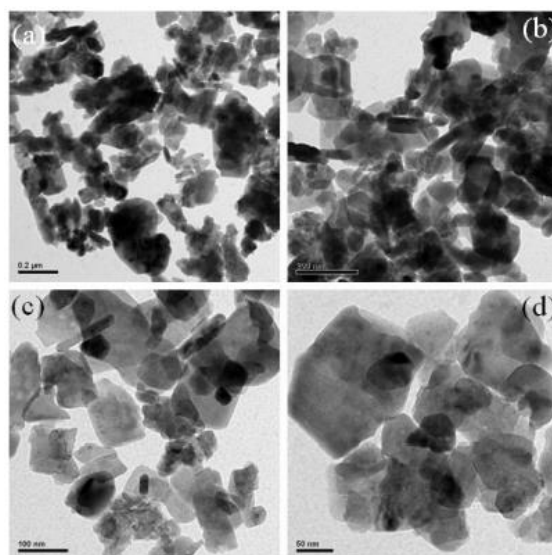


شکل ۱۰-۱: تصویر FESEM از نانو ذرات NiO در بزرگنمایی مختلف [۲۲].

¹ A. Santhoshkumar

² triethylamine

شکل ۱-۱۱ تصاویر HR-TEM نانو ذرات NiO با بزرگنمایی متفاوت را نشان می‌دهد که در آن نانو ذرات NiO شبه صفحه با اندازه تخلخل متفاوت که به دلیل آزادسازی محصولات گازی در طول فرایند کلسینه کردن است، تشکیل شده است.



شکل ۱-۱۱ تصاویر HR-TEM نانو ذرات NiO با بزرگنمایی متفاوت [۲۲].

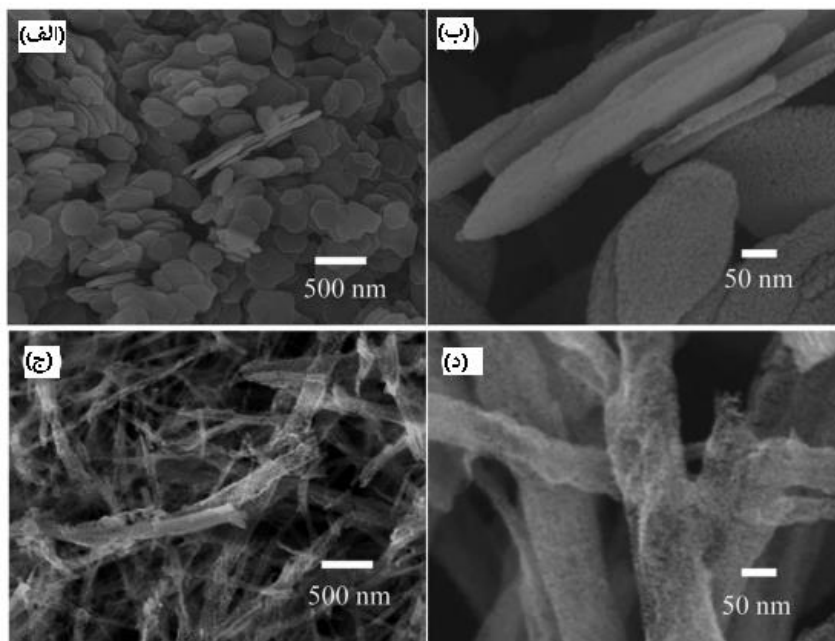
۴. نوین^۱ و همکارانش [۲۳] نانو سیم و نانو ورق‌های NiO را با استفاده از روش گرماآبی تهیه کردند و خواص الکتروشیمیایی آن‌ها را مورد مقایسه قرار دادند. به این ترتیب که در سنتز نانوسیم‌ها، ابتدا ۰/۴۷ گرم نیکل ۶ آب در مخلوطی از ۳۲ml اتیلن گلیکول و ۱۸ml آب مقطر در یک بشر تحت همزن مغناطیسی مداوم حل شد. پس از آن، ۰/۱۲ gr، اگزالات سدیم به آن اضافه و به مدت ۱ ساعت هم زده شد تا یون‌های Ni^{2+} به طور یکنواخت پراکنده شوند و سپس در اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و در دمای $200^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت در کوره قرار گرفت. پس از عملیات حرارتی، اتوکلاو به طور طبیعی تا دمای اتاق خنک شد و محصولات سانتریفیوژ شد. پس از آن، محصولات ۵ بار با آب مقطر و اتانول شسته شدند. محصول آبی-سبز روشن جمع‌آوری شده و در دمای $50^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. پودر به‌دست‌آمده در دمای $400^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت در هوا کلسینه شد.

¹ Nguyen, K.

برای تهیه نانو ورق‌های NiO با روش گرماآبی، ابتدا ۱/۲۹ gr کلرید نیکل بی‌آب در آب دوبار تقطیر شده حل شد تا محلول سبز روشن به دست آید. سپس محلول آمونیاک تحت همزن مغناطیسی اضافه شد تا pH محلول به مقدار ۱۰ تنظیم شود. سپس محلول در یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری برای عملیات گرماآبی ریخته شد. فرآیند گرماآبی در دمای 160°C به مدت ۶ ساعت انجام شد و سپس به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شد. رسوب جمع‌آوری و ۵ بار با آب مقطر و اتانول شسته شد تا عوامل و ناخالصی‌های واکنشی از بین بروند و محصولات با سانتریفوژ در دور ۴۰۰۰ دور در دقیقه جمع‌آوری شدند. رسوب در دمای 45°C یک شب خشک شد و در نهایت در دمای 400°C به مدت ۲ ساعت در هوا کلسینه شد تا نانو ورقه‌های NiO به دست آید.

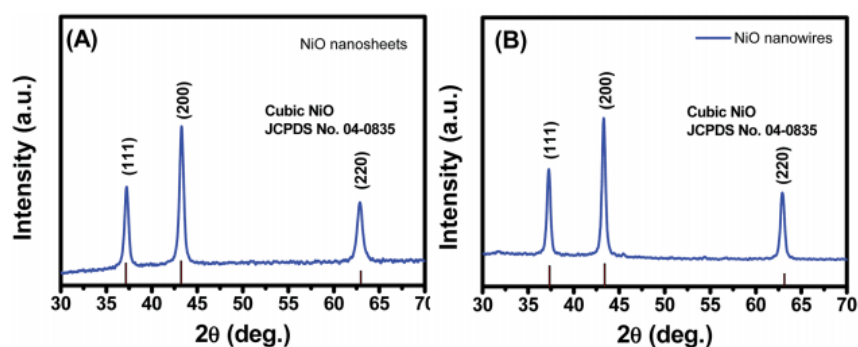
نانورق‌های NiO (شکل ۱-۱۲ الف)) دارای ساختار شش‌ضلعی با قطر متوسط تقریباً 250 nm و ضخامت 25 nm هستند. مواد بسیار همگن بودند و هیچ ساختار دیگری در نمونه مشاهده نشد. علاوه بر این، نانو ورق‌های NiO ساختارهای متخلخل نشان دادند (شکل ۱-۱۲ ب)). تشکیل ساختارهای متخلخل به کاهش وزن در طول کلسینه نسبت داده شد.

شکل SEM از نانوسیم‌های NiO سنتز شده در شکل ۱-۱۲ ج) نشان می‌دهد که نانوسیم‌هایی با ساختار متخلخل و با چگالی بالا متصل به هم تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، قطر نانوسیم‌های NiO تقریباً 50 nm و طول متوسط آن‌ها تقریباً ۲ میلی‌متر است. علاوه بر این، نانوسیم‌ها به دلیل تشکیل نانو ذرات ریز تخلخل بالایی از خود نشان دادند (شکل ۱-۱۲ د)) و قطر هر دانه تقریباً 10 nm بود. تصاویر SEM نشان داد که نانوسیم‌ها دارای تخلخل بالاتری نسبت به نانورق‌ها هستند.



شکل ۱-۱۲: تصاویر SEM از نانو ورق‌ها (الف و ب) و نانوسیم‌ها (ج و د) NiO سنتز شده [۲۳].

شکل ۱-۱۳ الگوی XRD نانو ورق‌ها و نانوسیم‌های NiO را با تفاوت اندک نشان می‌دهد، زیرا ترکیبات شیمیایی و خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مشابه است و با فایل JCPDS (۱۰۴۹-۴۷ no.) کاملاً مطابقت دارد. میانگین اندازه‌های بلورکی با استفاده از معادله شرر $16/97$ و $18/80$ نانومتر به ترتیب برای نانو ورق‌ها و نانوسیم‌ها محاسبه شد. در ترکیب با نتایج HRTEM، می‌توان نشان داد که نانو ورق NiO از نانوبلور ($16/97$ نانومتر) با جهت‌گیری‌های متفاوت تشکیل شده است، در حالی که نانوسیم از تک بلورهای مختلف تشکیل شده بود.



شکل ۱-۱۳: الگوهای XRD از نانو ورق‌ها (A) و نانوسیم (B) متخلخل NiO [۲۳].

۵. ارون‌دایا^۱ و همکارانش [۲۴] برای بررسی اثر آلاینش Li، لایه‌های نازک اکسید نیکل را با روش انباشت چرخشی^۲ در شرایط محیط سنتز کردند. برای این منظور محلول پیش ساز با حل کردن مقدار محاسبه شده استات نیکل ۴ آبه در ۶۰ میلی‌لیتر اتانول ۲- متوکسی^۳ تهیه شده و به مدت چهار ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به طور مداوم هم زده می‌شود. مونو اتانول آمین^۴ به صورت قطره‌ای به محلول اضافه شد تا یک محلول همگن و شفاف به دست آید. پس از هم زدن مداوم به مدت ۴ ساعت، محلول به شش بشر مختلف منتقل شد و لیتیم نیترات در پنج غلظت مختلف (۱٪ تا ۵٪ وزنی) اضافه شد و به مدت دو ساعت به طور مداوم هم زده شد. محلول‌های آماده‌شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای با روش پوشش اسپین در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه انباشته و در دمای ۱۰۰°C روی یک صفحه داغ به مدت ۱۵ دقیقه خشک شدند. این فرآیند انباشت و خشک شدن هفت بار تکرار شد تا ضخامت لایه موردنظر به دست آید. سپس لایه‌های آماده‌شده در دمای ۳۵۰°C به مدت چهار ساعت بازپخت شدند. مورفولوژی سطح لایه‌های نازک نمونه خالص و آلاینش شده NiO با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص شد. شکل ۱-۱۴ نشان می‌دهد که لایه پیوسته بس بلوری در همه موارد تشکیل شده است. علاوه بر این، تمام لایه‌ها دارای ساختار متخلخل و ترک^۵ هستند. بلورک‌های لایه هیچ گرایش ترجیحی را نشان نمی‌دهند.

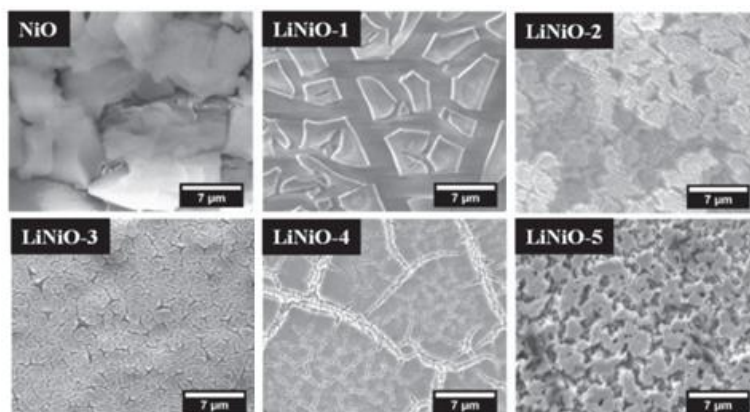
¹ Arunodaya J

² The spin coating method

³ 2-Methoxy ethanol

⁴ Monoethanolamine

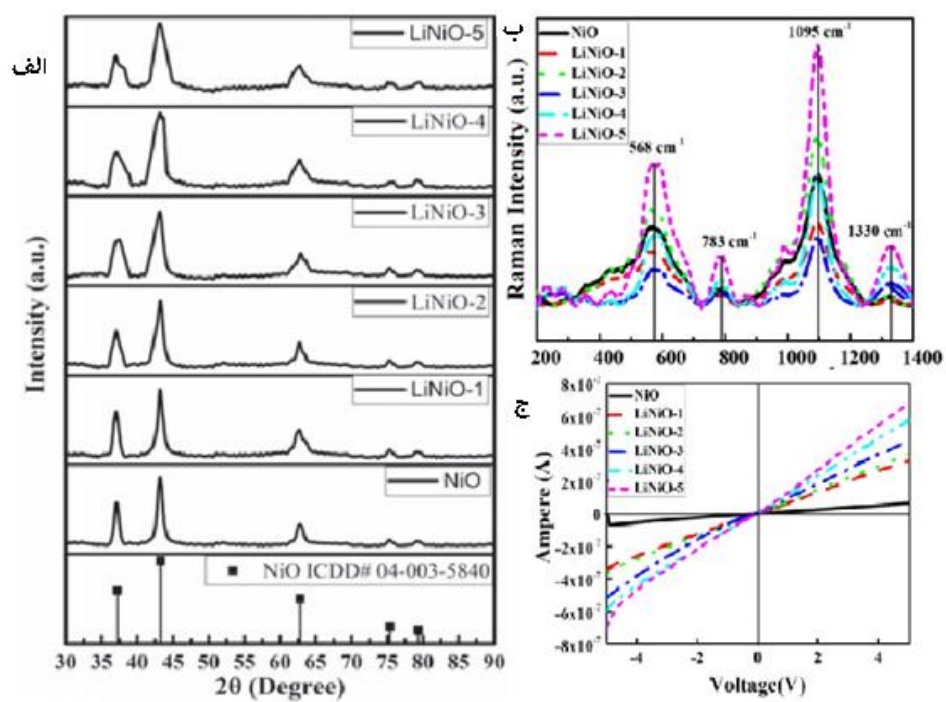
⁵ Cracks



شکل ۱-۱۴: مورفولوژی سطح لایه‌های NiO که با غلظت‌های مختلف لیتیوم انباشت شده‌اند [۲۴].

الگوی XRD در شکل ۱-۱۵ (الف) نشان می‌دهد که تمام لایه‌های نازک دارای طبیعت چند بلوری با ساختار مکعبی تک فاز هستند. عرض قله با افزایش غلظت لیتیوم افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد اندازه بلوری با افزایش غلظت لیتیوم کاهش می‌یابد. شدت قله‌های رامان در شکل ۱-۱۵ (ب) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت یون لیتیوم در لایه نازک اکسید نیکل افزایش می‌یابد، این به دلیل کاهش اندازه بلوری هنگام آلایش لیتیوم است. کوچک‌تر بودن اندازه بلورک باعث افزایش شدت قله رامان می‌شود.

شکل ۱-۱۵ (ج) خصوصیات IV لایه NiO آلایش شده در حضور نور مرئی را نشان می‌دهد. خصوصیات IV خطی نشان‌دهنده رفتار اهمی خوب برای همه نمونه‌های لایه نازک است. علاوه بر این، رسانندگی با افزایش غلظت Li مشاهده می‌شود. افزایش غلظت لیتیوم می‌تواند چگالی حامل را افزایش داده و انرژی فعال‌سازی را که تمایل به افزایش رسانایی لایه دارد، کاهش دهد. این به دلیل افزایش چگالی حفره در شبکه اکسید نیکل است زیرا یون‌های Li^+ ، جایگاه‌های Ni^{2+} را اشغال می‌کنند.



شکل ۱-۱۵: (الف) الگوهای XRD (ب) طیف‌های رامان (ج) مشخصه یابی IV لایه‌های نازک NiO آرایش شده با

غلظت‌های مختلف Li [۲۴].

فصل دوم:

مقدمه‌ای بر حُکمرهای کاری

۲-۱ مقدمه

امروزه حسگرها دارای اهمیتی انکارناپذیری در صنعت و تحقیقات هستند که قادرند ضمن کمی کردن یک پدیده فیزیکی یا شیمیایی در سطح حسگر و تبدیل تغییرات به صورت یک سیگنال الکتریکی، مکانیکی یا اپتیکی، عمل آشکارسازی را نیز انجام دهند. با توجه به کاربردهای انکارناپذیر گازها در صنعت، کشاورزی، منازل، تحقیقات و حتی در خارج از جو درزمینه علوم فضایی، تشخیص و اندازه گیری نوع و غلظت گازها، به خصوص گازهای سمی و اشتعالزا، اجتنابناپذیر است؛ بنابراین، معرفی و ساخت حسگرهای جدید از موادی حساس و با گزینندگی مناسب ضرورت می یابد. فناوری نانو با دارا بودن تعداد و تنوع زیاد از نانو موادی با نسبت سطح به حجم بالا، قابلیت تغییر و مهندسی خواص فیزیکی و شیمیایی سطح آنها، کاندیدهای فراوانی برای حسگری گاز معرفی می کند. استفاده چشمگیر از نانو ذرات، نانوسیم ها و نانولوله ها به عنوان حسگرهای گاز و مواد شیمیایی گواهی بر این ادعاست [۲۵]. این نانو ساختارهای جدید با سطح مؤثر زیاد و پارامترهای بهبود یافته حسگری می توانند جایگزین مناسبی برای حسگرهای قدیمی باشند که اغلب بر پایه نیم رساناهای معدنی و اکسیدهای فلزی اند.

حسگرهای گازی نیم رسانای اکسید فلزی^۱ (SMO) بیشترین گروه مورد بررسی در حوزه سنجش گاز هستند. این حسگرها اخیراً با اندازه ای در گستره ۱ نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر، به دلیل خواص وابسته به اندازه، به طور فزاینده برای سنجش گاز مورد استفاده قرار می گیرند [۲۶].

۲-۲ معرفی حسگر گازی

حسگر گازی دستگاهی است که می تواند غلظت یک گاز مشخص را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کند و به عنوان جزء مهم و شناخته شده در بینی های الکتریکی به حساب می آید و به جای آنالیز تک تک

¹ Metal Oxide Semiconductor

اجزای گاز به وسیله‌ی روش هایی مانند کروماتوگرافی (رنگ‌کاری) گازی، طیف‌سنجی اپتیکی یا طیف‌سنجی جرمی، حسگرهای گازی به دنبال الگوی مشخص یا اثر پاسخ مواد مختلف برای ترکیبی از گازها است.

تاریخ حسگرهای گازی را می‌توان در قرن گذشته جستجو کرد. معدنچیان از اولین گروه‌هایی هستند که از اهمیت تشخیص گازهای خطرناک در محیط کار خود آگاه شدند. در سال‌های اولیه، حیوانات کوچک، مانند پرندگان، به‌عنوان جایگزین ضعیفی برای اندازه‌گیری این خطر استفاده می‌شدند. یکی دیگر از انگیزه‌های توسعه دستگاه‌های آزمایش اتمسفری مدرن، خطرات جوی در فضاها بسته مانند کشتی‌ها است. در سال ۱۹۲۷، الیور و جانسون یک نشانگر گاز قابل حمل و قابل انفجار را معرفی کردند که در حال حاضر اولین حسگر گاز تجاری محسوب می‌شود.

۲-۳ انواع حسگر گازی

در هشتاد سال گذشته، دانشمندان حسگرهای گازی مختلفی مانند حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگرهای احتراق کاتالیزوری، حسگرهای مادون قرمز و حسگرهای پیل سوختی پخشی^۱ را توسعه داده‌اند. این حسگرها کاربردهای وسیعی در مهندسی شیمی، پزشکی، کشاورزی، معماری و سایر زمینه‌ها دارند. در قرن گذشته، برای کاربردهای تجاری، انواع مختلفی از حسگرهای گاز توسعه یافتند. اولین آن‌ها حسگرهای پتانسیومتری مبتنی بر الکترولیت برای نظارت بر آغزوز خودرو، بر اساس موادی مانند اکسید جامد $ZrO_2-Y_2O_3$ می‌باشند. همچنین الکترولیت‌های جامد $ZrO_2-Y_2O_3$ می‌توانند به‌عنوان حسگرهای محدودکننده جریان استفاده شوند و برای شرایط ناقص سوختگی در خودروها طراحی شده‌اند. نوع مهم دیگر حسگرهای تجاری حسگر گاز نیم رسانای اکسید فلز است، به‌عنوان مثال SnO_2 که از تغییرات مقاومت اکسید فلز برای تشخیص غلظت کم گازها استفاده می‌کند [۲۶].

¹ iffusion fuel cell sensors

در دهه‌های گذشته، انواع زیادی از حسگرهای گازی بر اساس مواد و روش‌های مختلف سنجش توسعه یافته‌اند و بر این اساس به حسگرهای احتراق کاتالیزوری، الکتروشیمیایی، رسانایی حرارتی، جذب مادون قرمز، پارامغناطیس، الکترولیت جامد و نیم رسانای اکسید فلزی طبقه‌بندی می‌شوند [۲۷]. لیو و همکاران [۲۸] حسگرهای گاز را بر اساس روش‌های حسگری آن‌ها را به دو گروه تقسیم کرده‌اند: (۱) روش‌های مبتنی بر تغییر در خواص الکتریکی و (۲) روش‌های مبتنی بر تغییر در سایر خواص. موادی مانند اکسیدهای فلزی نیم‌رسانا (SMO)، نانولوله‌های کربنی و پلیمرها می‌توانند بر اساس تغییرات در خواص الکتریکی، گاز را حس کنند. سایر تغییرات عبارت‌اند از: نوری، آکوستیک، کروماتوگرافی گازی و حرارتی [۲۹].

کامینی [۳۰] حسگرهای گاز را با توجه به روش‌های اندازه‌گیری به‌عنوان (۱) حسگرهای گاز رسانایی سنج (DC) (۲) حسگرهای گاز مبتنی بر اثر ترانزیستورهای میدان (FET) (۳) حسگرهای گاز مبتنی بر فوتولومینسانس (PL) طبقه‌بندی کرد.

اگرچه انواع زیادی از حسگرهای گاز موجود است، اما در این مطالعه تمرکز بر روی حسگرهای گاز SMO خواهد بود.

۲-۳-۱ حسگرهای گازی نیم‌رسانای اکسید فلزی

حسگرهای گازی نیم رسانای اکسید فلزی از جمله حسگرهای حالت جامد هستند که از طریق اندازه‌گیری رسانندگی برای شناسایی گازهای قابل احتراق، اکسند و کاهنده بسیار مناسب می‌باشند. به این ترتیب که برهم‌کنش مولکول‌های گاز- جامد بر تراکم الکترونی در لایه نازک اثر گذاشته و با تغییر مقاومت سطحی لایه‌ها بر اثر جذب مولکول‌های گاز، رسانندگی الکتریکی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این حسگرها از ساده‌ترین انواع حسگرهای گازی در مقایسه با دیگر حسگرهای گازی بشمار می‌روند. اکسیدهای فلزی نیم‌رسانای مقاومتی به دلیل کم‌هزینه بودن، حساسیت بالا، زمان پاسخ/بازیابی

سریع، کاربری ساده، تعمیر و نگهداری کم و توانایی تشخیص تعداد زیادی از گازها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

اولین حسگر گازی نیم رسانای مقاومتی شیمیایی^۱ در سال ۱۹۶۲ توسط سیاما ساخته شد [۲۶]. دو نوع اصلی از حسگرهای نیم‌رسانای اکسید فلزی وجود دارد:

- ۱- نوع-n (دهنده) که حامل اکثریت آن الکترون است مانند دی‌اکسید قلع، اکسید روی، دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید آهن (III) و غیره
- ۲- نوع-p (پذیرنده) که حامل اکثریت آن حفره است مانند اکسید کبالت، اکسید نیکل و تعدادی دیگر.

ویژگی‌های حسگری گاز مانند پاسخ گاز و گزینش به شدت تحت تأثیر فضای سطح، چگالی دهنده، تجمع، خواص اسیدی مواد حساس، تخلخل، حضور کاتالیزرها و دمای حسگری می‌باشند. اندازه دانه‌ی اکسید بر پاسخ و گزینش نسبت به گازهای خاص اثر می‌گذارد زیرا مرزهای دانه به‌عنوان مراکز پراکندگی الکترون عمل می‌کنند. وقتی اندازه‌ی دانه دو برابر کوچک‌تر از ضخامت لایه‌ی تهی جای الکترون باشد به عبارتی دیگر منطقه‌ی تهی جای گسترده‌تر از کل دانه باشد، مقاومت حسگر با تغییر پهنای تهی جای از طریق واکنش با گاز به سرعت تغییر می‌کند؛ بنابراین حسگرهای اکسید فلزی با اندازه‌ی دانه‌ی کوچک‌تر، نسبت به همتای بزرگ‌ترشان حساس‌تر عمل می‌کنند. به همین علت، نانوبلورها و مواد نانو ساختار گزینه‌های بسیار مناسبی برای حسگرهای گازی می‌باشند.

¹ Chemoresistive

۲-۴ پارامترهای مهم حسگرهای گازی

اصول پایه در عملکرد تمام حسگرهای گازی نیم‌رسانا حساسیت، گزینش پذیری گاز و زمان پاسخ و بازیابی حسگرهاست. برای نیم‌رساناهای اکسید فلزی، پارامتر قابل‌اندازه‌گیری مقاومت اکسید فلز است [۲۶].

این اصول را می‌توان به‌عنوان پارامترهای قابل‌اندازه‌گیری تعریف کرد.

۲-۴-۱ حساسیت

از جمله مهم‌ترین پارامترهای حسگرهای گازی، حساسیت به‌عنوان اندازه‌گیری کمترین غلظت یک گاز خاص که برای حسگر قابل تشخیص است، تعریف می‌شود و آن را می‌توان به‌صورت نسبت میانگین پاسخ خط پایه حسگر در حضور هوا به پاسخ آن در حضور گاز موردنظر تعریف کرد. در واقع این پارامتر به‌صورت R_a/R_g برای گازهای کاهنده یا R_g/R_a برای گازهای اکسنده تعریف می‌شود که R_a مقاومت حسگر در حضور هوا و R_g مقاومت آن را در گاز هدف می‌باشند. R_g و R_a هر دو ارتباط قابل توجهی با واکنش‌های سطحی در حال وقوع دارند.

معادله ۲-۱ حساسیت به‌نحی که حسگر که تحت مجموعه‌ای از شرایط فیزیکی ثابت عمل می‌کند را نشان می‌دهد:

$$\text{Sensitivity} = \left| \frac{X_{\text{baseline}} - X_{\text{gas}}}{X_{\text{baseline}}} \right| \quad (2-1)$$

که در آن X مقدار میانگین یک پارامتر قابل‌اندازه‌گیری می‌باشد [۳۱].

۲-۴-۲ گزینش پذیری^۱

گزینش پذیری یک حسگر مربوط به یک گاز مشخص، توانایی حسگر در تشخیص یک گاز در میان دیگر گازهاست. حسگرهای نیم‌رسانای گازی اغلب انتخاب پذیری ضعیفی از خود نشان می‌دهند زیرا عملکرد آن‌ها در بیشتر موارد به واکنش گازهای کاهشی با اکسیژن جذب‌شده بستگی دارد [۲۶].

گزینش پذیری حسگر را می‌توان با مقایسه پارامترهای قابل‌اندازه‌گیری برای هر گاز خاص تعیین نمود. معادله ۲-۲ گزینندگی گاز حسگر را برای یک گاز توصیف می‌کند که (a) مربوط به گاز مورد مطالعه دیگری است و (b) مربوط به گاز هدف در همان غلظت است.

$$Selectivity_X = \left| \frac{X_{gas(a)} - X_{gas(b)}}{X_{gas(a)}} \right| \quad (2-2)$$

که X مقدار متوسط یک پارامتر قابل‌اندازه‌گیری است.

پایداری، توانایی یک حسگر برای فراهم نمودن قابلیت تکرار نتایج برای یک دوره زمانی خاص می‌باشد.

۲-۴-۳ پایداری

این موارد شامل حفظ حساسیت، گزینندگی، زمان پاسخ و زمان بازیابی است. به بیان دیگر توانایی یک حسگر برای این که مشخصه‌های کارایی‌اش را برای یک دوره خاص زمانی حفظ کند.

۲-۴-۴ زمان پاسخ و زمان بازیابی

زمان مورد نیاز برای یک حسگر که به ۹۰ درصد تغییرات خود در زمان حضور گاز برسد را زمان پاسخ^۲ و زمان مورد نیاز برای یک حسگر که به ۹۰ درصد تغییرات خود در حضور هوا دست یابد، زمان بازیابی^۳ می‌گویند [۳۲]

¹ selectivity

² Response time

³ Recovery time

۲-۴-۵ دمای کار

منظور از دمای کار مقدار دمایی است که در آن حسگر بیشترین حساسیت را نسبت به یک گاز هدف دارد و از مشخصات مهم در تعیین حساسیت حسگرهای گازی است. پاسخ یک حسگر به حضور یک گاز (تغییر مقاومت) به فرایندهای فعال سازی یعنی سرعت واکنش شیمیایی و سرعت پخش مولکولهای گاز روی سطح ماده حسگر بستگی دارد. در دماهای پایین، پاسخ حسگر توسط سرعت واکنش شیمیایی و در دماهای بالا توسط سرعت پخش مولکولهای گاز محدود می شود. در دماهای میانی سرعت هر دو فرایند برابر می شود که در آن دماها بهترین پاسخ را داریم. برای هر گازی دمای خاصی هست که در آن بیشینه ی حساسیت حسگر به دست می آید.

از آنجا که مقاومت حسگر در دماهای بالا کاهش می یابد، آزمونهای حسگری در دماهای بالا خوب جواب می دهد و امروزه تلاش محققان بر این است که دمای کار حسگر را تا حد امکان پایین بیاورند و در عین حال زمان پاسخ دهی، انتخاب پذیری و حساسیت نیز در کنار کاهش دما بهینه شود. در حسگرهای حالت جامد گازی اکسیدهای نیم رسانای زیادی استفاده می شود که نسبت به گازهای کاهنده و اکسنده با تغییر در ویژگی الکتریکی حساسیت نشان می دهند [۳۳].

۲-۵ کاربردهای حسگر گازی

از کاربردهای حسگرهای گازی می توان در اتومبیل ها (کنترل تهویه اتومبیل ها، کنترل فیلتر، آشکارسازی بخار بنزین)، تغذیه (کنترل کیفیت غذاهای بسته بندی (تغییر بو)، کنترل تخمیر)، کیفیت هوای خانگی (پالایند هوا، کنترل تهویه، کنترل فرآیند پخت غذا)، ایمنی (آشکارسازی آتش سوزی، آشکارسازی نشت گازها، آشکارسازهای گازهای سمی / قابل اشتعال / منفجره، کنترل دیگ بخار)، کنترل محیطی (ایستگاه های هواشناسی، مشاهده آلودگی) و پزشکی (آنالیز تنفسی (تست الکلی یا دیگر موارد)) اشاره کرد.

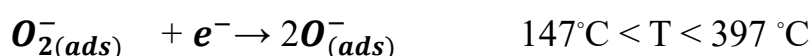
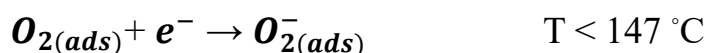
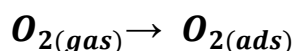
امروزه از حسگرهای گازی نیم رسانا برای آشکارسازهای گاز خانگی و صنعتی، زنگ هشدار نشت گاز،

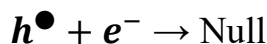
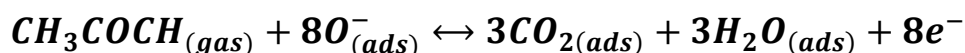
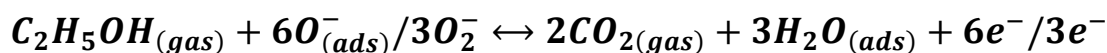
کنترل فرایند و کنترل آلودگی نیز استفاده می‌شود [۲۶].

۲-۶ سازوکار پاسخ حسگر گازی

سازوکار سنجش گاز توسط نیم‌رساناهای اکسید فلزی را می‌توان با تغییر مقاومت حسگر توضیح داد که ناشی از واکنش اکسایش یا کاهش روی سطح ماده در محیط‌های گازی مختلف است و به عبارتی شامل سه واکنش متوالی جذب - اکسایش - دفع می‌باشد [۳۴، ۳۵]. NiO از جمله اکسیدهای فلزی نیم رسانای نوع p است و هنگامی که در معرض هوا و تماس با گاز O₂ قرار می‌گیرد، مولکول‌های اکسیژن با سطح NiO واکنش می‌دهند. به دلیل واکنش فوق، الکترون‌های سطح NiO با O₂ ترکیب می‌شوند و یون‌های منفی اکسیژن (O₂⁻، O⁻ و O²⁻) را تشکیل می‌دهند. از آنجایی که حامل‌های بار در نیم‌رسانای نوع p حفره‌ها هستند، این فرآیند باعث کاهش الکترون‌ها و افزایش حفره‌ها می‌شود تا لایه تجمع حفره ایجاد شود و در نتیجه مقاومت حسگر به همان نسبت کاهش می‌یابد.

هنگامی که حسگر در تماس با اتانول و سایر گازهای کاهنده قرار می‌گیرد، یون‌های اکسیژن اطراف حسگر با اتانول کاهش می‌یابند و الکترون‌ها به NiO برمی‌گردند، در نتیجه حفره‌ها خنثی شده و مقاومت مواد افزایش می‌یابد. واکنش‌های شیمیایی که در سطح حسگر اتفاق می‌افتد اکسایش و احیا هستند که به ترتیب در حضور هوا و گاز اتانول و استون انجام می‌شوند که با معادلات زیر نشان داده شده است [۳۴-۳۶]:





به تله افتادن الکترون‌ها توسط مولکول‌های سطحی باعث کاهش تعداد آن‌ها در نوار رسانش و در نتیجه کاهش رسانندگی می‌شود. این کاهش به دلیل ایجاد یک ناحیه تهی از الکترون روی سطح نیم‌رساناست که به این ناحیه، لایه بار فضایی^۱ گفته می‌شود.

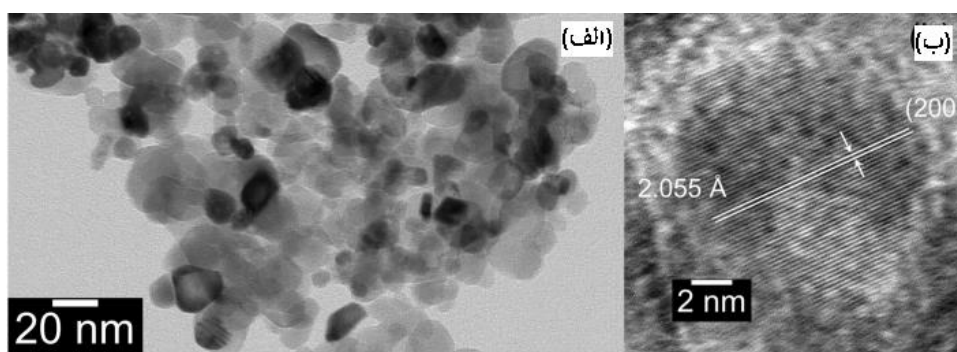
حسگرهای گازی حالت جامد مبتنی بر اکسید فلزی نیم‌رسانا عمده‌تاً با تغییر مقاومت کنترل می‌شوند که این تغییر به ماهیت نیم‌رسانا (نوع p یا n) و همچنین نوع گاز هدف (کاهنده یا اکسنده) بستگی دارد [۳۷]. تغییرات نیم‌رساناهای نوع p و n در برهمکنش با گازهای مختلف عکس یکدیگر می‌باشد. هنگامی که سطح اکسید فلزی نوع p در معرض گاز هدف قرار می‌گیرد، گازهای کاهنده با گونه‌های اکسیژن واکنش داده و موجب آزاد شدن الکترون و کاهش غلظت حفره‌ها در نتیجه کاهش رسانندگی و افزایش مقاومت دستگاه شده گازهای اکسنده با واکنش با گونه‌های اکسیژن با جذب الکترون موجب افزایش رسانندگی و کاهش مقاومت می‌شود. آشکارسازی گاز با تغییر مقاومت سطح اکسید انجام می‌شود [۳۸].

۷-۲ مروری بر مقالات حسگری مبتنی نانو ساختارهای اکسید نیکل

۷-۲-۱ خواص حسگری نانو ذرات کروم اکسید نیکل

¹ Space charge layer

آریف^۱ و همکارانش [۳۹] گزارشی از سنتز نانو ذرات کروی NiO به روش شیمیایی به عنوان حسگر گاز کلرید (Cl₂) در محدوده ۲-۲۰۰ ppm را ارائه کردند. به این ترتیب که ابتدا ۱M هیدروکسید لیتیوم ۱ آب و ۰/۵M نیکل استات ۴ آب در ۱۰۰ml اتانول تحت همزن ثابت در دمای اتاق حل شدند. مخلوط حاصل سانتریفیوژ و چندین بار شسته شد. در نهایت، رسوب در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در کوره کلسینه شد. تصاویر TEM و HR-TEM برای نانو ذرات NiO به ترتیب a و b در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. تصویر TEM نانو ذرات NiO به وضوح شکل ذرات غیر کروی با مورفولوژی ذرات صاف و غیریکنواخت با قطر متوسط حدود ۱۹nm را نشان می دهد.



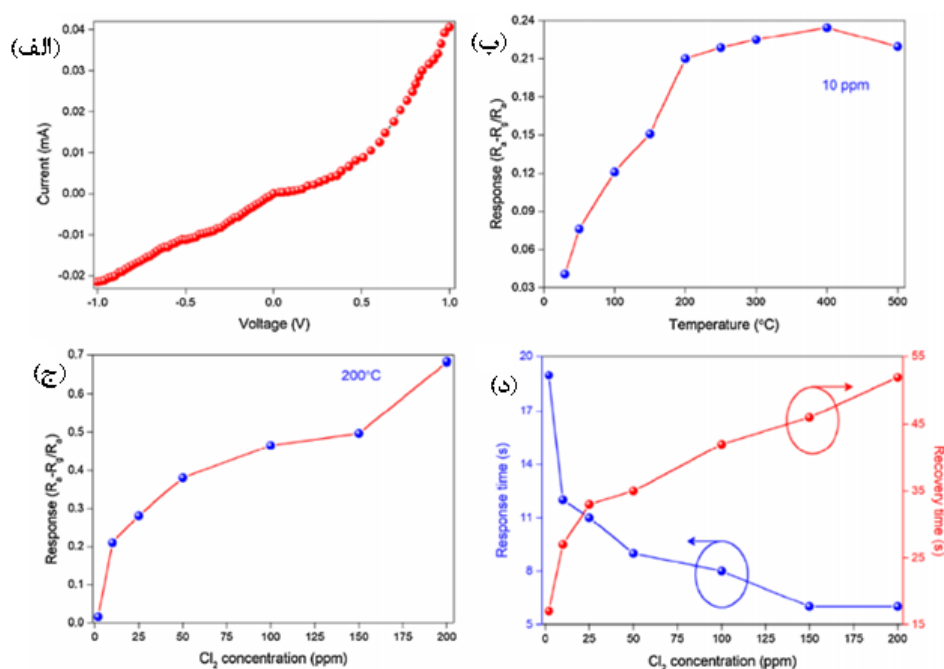
شکل ۱-۲: (الف) تصویر TEM، (ب) تصویر HR-TEM [۳۹].

نتایج حسگری:

ویژگی های I-V حسگر مونتاژ شده در دمای اتاق رفتار نوع P نانو ذرات NiO را نشان می دهد (شکل ۲-۲ الف). پاسخ حسگر در معرض ۱۰ppm گاز کلرید در هوای خشک برحسب تابعی از دما در شکل ۲-۲ ب) نشان داده شده است. این حسگر به دلیل کند شدن فعال سازی شیمیایی در دمای پایین پاسخ پایینی نشان داد. با افزایش دما، حسگر به دلیل فعال شدن شیمیایی مواد سنجش پاسخ بیشتری نشان داد. هنگامی که دما به مقدار بحرانی رسید، به دلیل تجزیه مولکول های گاز قبل از انجام واکنش، پاسخ شروع به کاهش می کند.

¹ Mohd. Arif

منحنی پاسخ حسگر گاز در برابر غلظت‌های مختلف گاز Cl_2 در محدوده ۲ ppm تا ۲۰۰ ppm در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۲-۲(ج) نشان داده شده است. شکل ۲-۲(د) ویژگی‌های زمان پاسخ - بازیابی را در غلظت‌های مختلف گاز Cl_2 نشان می‌دهد و افزایش هدایت را با حامل‌های بار (یعنی حفره‌ها) نشان می‌دهد. زمان پاسخ سریع برای غلظت‌های گاز Cl_2 پایین را می‌توان به سینتیک محدود انتشار^۱ نسبت داد.



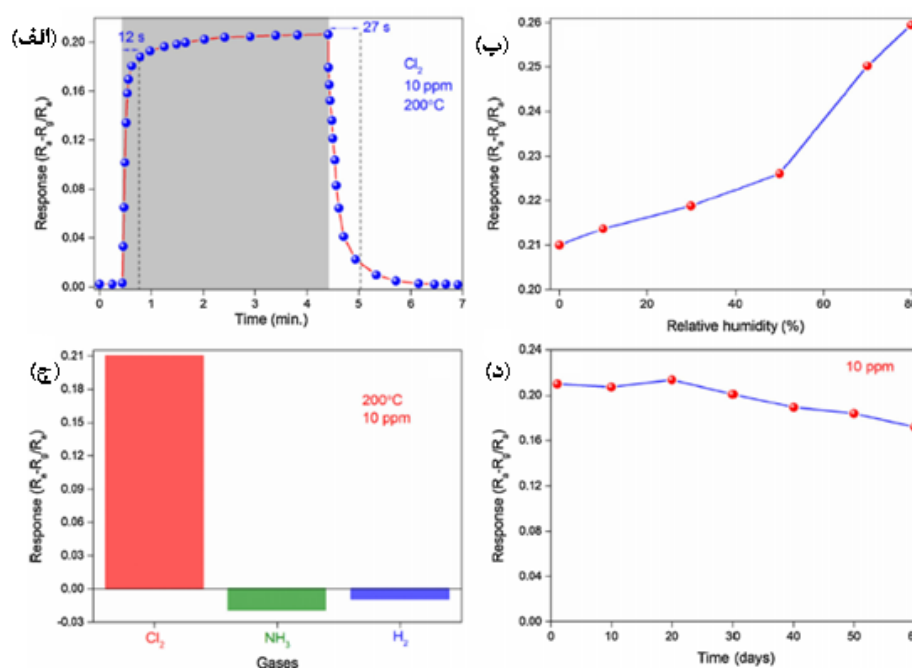
شکل ۲-۲: (الف) ویژگی‌های I-V حسگر NiO در دمای اتاق در هوای خشک (ب) منحنی پاسخ گاز حسگر NiO در مقابل دمای کار تا ۱۰ ppm گاز Cl_2 در هوای خشک، (ج) منحنی پاسخ گاز حسگر NiO به عنوان تابعی از غلظت Cl_2 ۲۰۰-۲ ppm در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در هوای خشک و (د) زمان پاسخ و بازیابی در مقابل غلظت Cl_2 [39].

شکل ۲-۳ (الف) ویژگی‌های حسگر گاز NiO را در ۱۰ ppm گاز کلرید نشان می‌دهد. زمان پاسخ بسیار سریع در ۱۲ ثانیه و زمان بازیابی ۲۷ ثانیه اندازه‌گیری شد.

تأثیر رطوبت بر پاسخ حسگر در ۱۰ ppm گاز کلرید در هوا در محدوده رطوبت ۸۰-۰ درصد در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد (شکل ۲-۳ ب). چسبندگی مولکول‌های آب به سطح حسگر منجر

¹ Diffusion-limited kinetics

به افزایش پاسخ تقریباً ۱۹ درصد شد. گزینش پذیری گاز کلرید با توجه به سایر گازهای دیگر مانند آمونیاک (NH_3) و هیدروژن (H_2) در ۱۰ ppm نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-۳). این حسگر پاسخ بسیار قابل توجه (۰/۲۱) نسبت به گاز Cl_2 و پاسخ بسیار ضعیفی (۰/۰۲) نسبت به گازهای H_2 و NH_3 در غلظت ۱۰ ppm نشان داد و این نشان می‌دهد که حسگر فوق دارای گزینش پذیری بالایی نسبت به گاز کلرید دارد. شکل ۲-۳ (د) پایداری حسگر اندازه‌گیری شده در ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در غلظت ۱۰ ppm گاز کلرید را به مدت ۶۰ روز نشان می‌دهد. حسگر در طول این آزمایش سیگنال‌های تقریباً ثابت (۱۳ تغییر) را نشان داد که نشان‌دهنده پایداری طولانی‌مدت آن است.



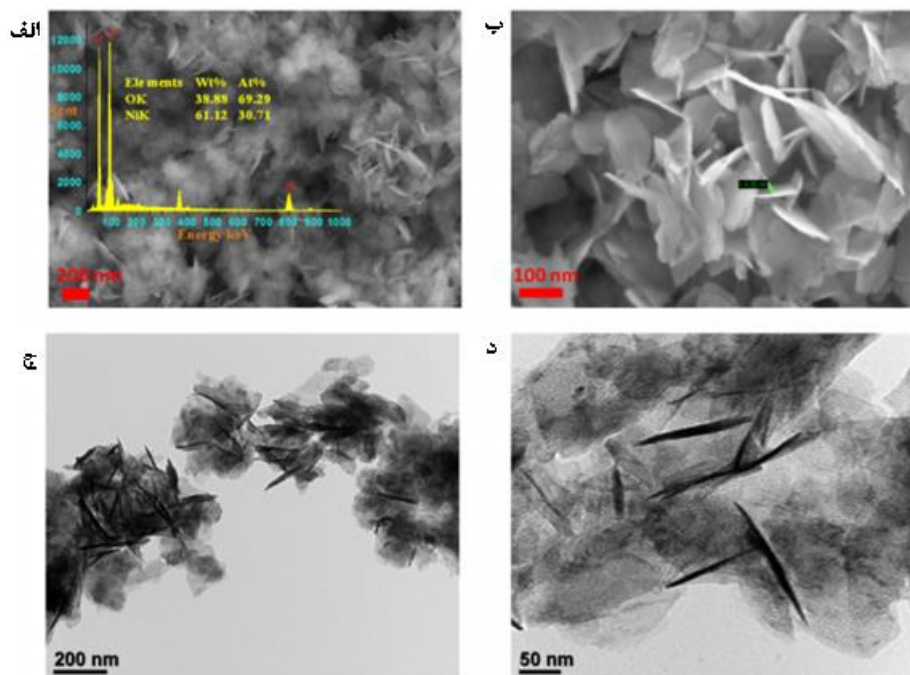
شکل ۲-۳: (الف) منحنی پاسخ حسگر نانو ذرات NiO به Cl_2 با غلظت گاز ۱۰ ppm در هوای خشک در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، (ب) پاسخ گاز حسگر نانو ذرات NiO به ۱۰ ppm از گاز Cl_2 در شرایط مختلف رطوبت نسبی (۰ - ۸۰٪)، (ج) منحنی‌های گزینش پذیری گاز حسگر نانو ذرات NiO تا ۱۰ ppm از گازهای مختلف در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و (د) رفتار زمان پاسخگویی به مدت ۶۰ روز که بر ثبات بلندمدت برتر حسگر دلالت دارد [۳۹].

۲-۷-۲- خواص حسگری نانو ورق‌های اکسید نیکل

نیکات^۱ و همکارانش [۳۷] در مقاله‌ای خواص حسگری نانو صفحات NiO تهیه شده با استفاده از روش شیمیایی گرمایی گزارش کردند. به این ترتیب که ابتدا ۰/۶ mM محلول نیتрат نیکل و ۱/۸ mM محلول هیدروکسید سدیم با استفاده از ۶۰ ml آب مقطر به طور جداگانه تهیه شد. این دو محلول به صورت قطره‌ای و با همزن مغناطیسی (۶۰۰ دور در دقیقه) به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شدند. این محلول در اتوکلاو با روکش تفلون ریخته شد و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت قرار گرفت. رسوب به دست آمده با استفاده از آب مقطر چندین بار شسته شد. پودر به دست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد. پودر خشک شده خرد شده و در دمای ۴۵۰°C به مدت ۱ ساعت بازپخت شد.

تصاویر FESEM و TEM در بزرگنمایی‌های مختلف با ضخامت فوق‌العاده نازک ۵-۶ نانومتر و اندازه متوسط قطر ورقه‌ها تقریباً ۱۰۰ نانومتر در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. مطابق تصویر، روی هم قرار گرفتن و تجمع نانو ورق‌ها مشاهده نشد. با این حال، تعداد کمی صفحات شکسته در ذرات کوچک‌تر مشاهده شده است که ممکن است به دلیل دمای پخت بالا باشد. مورفولوژی دوبعدی و فوق نازک نانو ورق‌های NiO می‌تواند مساحت زیاد و بسیاری از نقاط فعال (نقص) را ارائه دهد که ممکن است نقش مهمی در جذب بالای گاز و واکنش شیمیایی برای افزایش عملکرد حسگر داشته باشد.

¹ Umesh T. Nakate



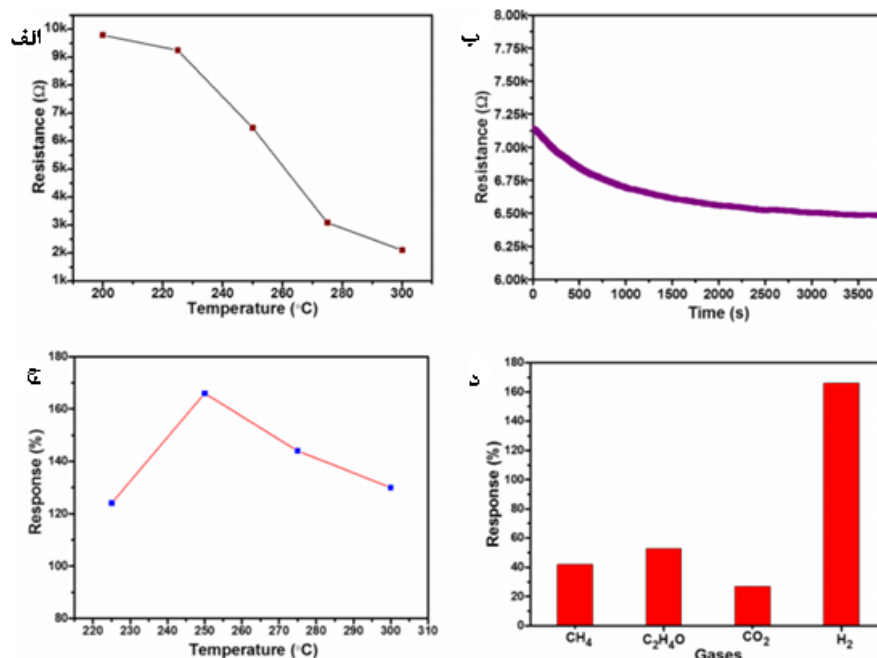
شکل ۲-۴: (الف) تصویر FESEM از نانو ورق‌های NiO (داده‌های EDS را نشان می‌دهد)، (ب) تصویر FESEM با بزرگنمایی بالا از نانو ورق‌های NiO (ج) تصویر TEM از نانو ورق‌های NiO، (د) تصویر TEM با بزرگنمایی بالا از نانو ورق‌های NiO [37].

نتایج حسگری:

شکل ۲-۵ (الف) مقاومت حسگر نانو ورق‌های NiO را به عنوان تابعی از دمای کار 25°C نشان می‌دهد. با افزایش دما، مقاومت حسگر کاهش یافته است. تعداد جفت الکترون-حفره ($e^{-}-h^{+}$) به دلیل افزایش دمای مواد حسگر که منجر به کاهش مقاومت می‌شود، ایجاد می‌شود که این نشان‌دهنده خواص نیم‌رسانایی خوب نانو ورق‌های NiO است. پایداری مقاومت حسگر قبل از قرار گرفتن در معرض گاز مورد آزمایش قرار گرفت که در دمای 25°C به عنوان تابع زمان در شکل ۲-۵ (ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود مقاومت در طول زمان اولیه (۱۵۰۰ ثانیه) به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و سپس به پایداری می‌رسد (به دلیل تعادل حرارتی) و ثابت می‌ماند. حسگر NiO برای سنجش گاز هیدروژن در دماهای کار مختلف در شکل ۲-۵ (ج) نشان داده شده است. سرعت واکنش سنجش شیمیایی و جذب مولکول‌های گاز بر اساس دمای ماده حسگر تنظیم

می‌شود. سرعت واکنش شیمیایی با دما افزایش می‌یابد در حالی که جذب گاز با همان میزان محدود می‌شود. از این رو، نیاز است که دمای کار متوسط بهینه‌ای را بررسی کنیم که در آن هم فرایند واکنش شیمیایی و هم جذب گاز به تعادل برسند. دمای کارکرد بهینه برای حسگر نانو ورق NiO در 250°C مشاهده شد. پاسخ حسگر بالای این دمای کار به دلیل محدودیت در جذب مولکول گاز هدف کاهش می‌یابد. بیشترین پاسخ حسگر در دمای کار خاص بر اساس ماهیت شیمیایی مواد حسگر و همچنین نوع گاز هدف تعیین می‌شود.

مطالعه گزینش برای بررسی پاسخ حسگر به گازهای مختلف انجام می‌شود. گزینش حسگر NiO در شکل ۲-۵ (د) نشان داده شده است که بیشترین پاسخ گازی را نسبت به گاز هیدروژن تأیید می‌کند. مطالعه گزینش در دمای کار 250°C برای غلظت ۱۰۰ ppm برای همه گازها آزمایش شد. گزینش پذیری مواد حسگر بستگی به ترکیب شیمیایی و ماهیت موقعیت‌های فعال سطحی دارد. واکنش گاز هیدروژنی بالا حسگر NiO ممکن است به دلیل کاهش آسان و خواص جذب آن باشد.

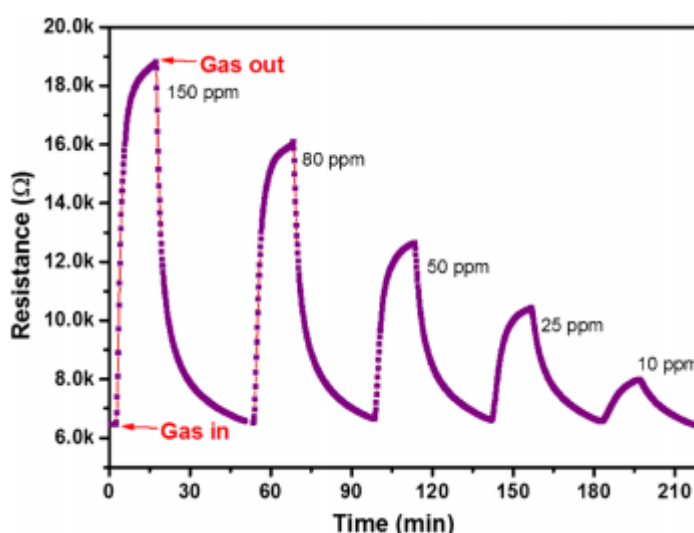


شکل ۲-۵: (الف) مقاومت حسگر به عنوان تابعی از دما، (ب) نمودار پایداری برای حسگر NiO در دمای 250°C درجه

سانتی‌گراد، (ج) بهینه‌سازی دمای کار برای حسگر NiO برای سنجش هیدروژن، (د) نمودار گزینش برای NiO در

دمای 250°C [۳۷].

حسگر نانو ورق‌های NiO برای مطالعه پاسخ گذرا^۱ برای گاز هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. پاسخ گذرا حسگر NiO در دمای کار ۲۵۰°C در شکل ۲-۶ نشان داده شده است. تأیید شد که پاسخ دینامیکی با گاز هدف داخل و خارج مطابقت دارد. مقاومت حسگر (Ω) با توجه به زمان (s) برای غلظت‌های مختلف گاز از ۱۰ - ۱۵۰ ppm در دمای ۲۵۰°C ثبت شد. مقاومت به سرعت افزایش می‌یابد زیرا گاز هیدروژن در معرض آن قرار می‌گیرد و به طور سیستماتیک با حذف گاز هدف کاهش می‌یابد. تغییر سریع مقاومت حسگر پاسخ سریع حسگر NiO به گاز هیدروژن را تأیید می‌کند.



شکل ۲-۶: پاسخ مقاومتی گذرا حسگر NiO در غلظت گازهای مختلف در دمای ۲۵۰°C [۳۷].

۲-۷-۳ خواص حسگری نانو پولک‌های اکسید نیکل

ژئو^۲ و همکارانش [۴۰] سنتز موفق نانو پولک‌های^۳ فوق نازک NiO را گزارش کرده و به طور سیستماتیک خواص حسگری آن‌ها را نسبت به گاز CH₄ مورد بررسی قرار دادند. برای این منظور ابتدا ۳mM نیکل نیترات ۶ آبه و ۰/۲gr پلی وینیل پیرولیدون^۴ (PVP) در ۱۰۰ ml آب مقطر حل شد. پس

¹ Transient

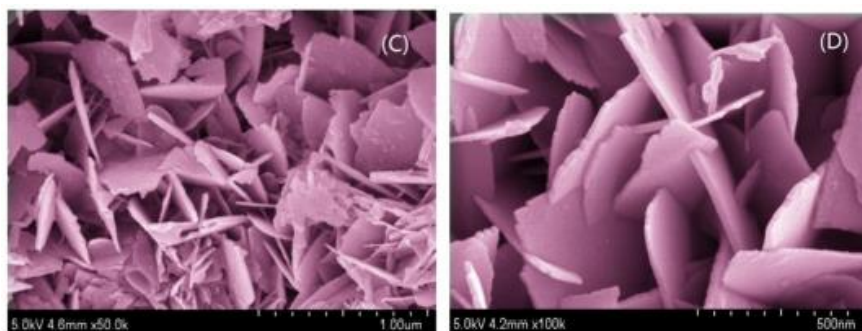
² Qu Zhou

³ Nanoflakes

⁴ Polyvinylpyrrolidone

از ۱۵ دقیقه هم زدن شدید، چند قطره محلول NH_4OH به محلول اضافه شد تا $\text{pH} = 11$ را حفظ کند. مخلوط را به مدت ۳۰ دقیقه به شدت هم زده و سپس به اتوکلاو منتقل کرده و در 180°C به مدت ۶ ساعت در کوره قرار گرفت. پس از خنک شدن به طور طبیعی در دمای اتاق، محصول با سانتریفیوژ جمع‌آوری شد و چندین بار با آب DI و اتانول شسته شد و در طول شب در دمای 6°C خشک شد. سرانجام، پودر خشک‌شده در دمای 40°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

شکل ۷-۲ تصویرهای FESEM از نانو ساختارهای سنتز شده NiO را نشان می‌دهد که از تعداد زیادی نانو پولک‌های فوق نازک با سطح صاف ساخته شده است که قطر آن در محدوده 400nm - 300 با ضخامت بین 10nm - 15nm است.



شکل ۷-۲: نانو پولک‌های فوق نازک مرتبه‌ای سنتز شده [۴۰].

نتایج حسگری:

شکل ۸-۲ (الف) رابطه بین دمای کار و واکنش گاز حسگر را با 30 ppm متان با دمای کار بین 100 - 350°C نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما پاسخ ابتدا افزایش می‌یابد و به حداکثر مقدار خود می‌رسد و سپس با افزایش بیشتر دما به سرعت کاهش می‌یابد. دمای مطلوب کار حسگر CH_4 حدود 225°C اندازه‌گیری شد و پاسخ مربوطه $46/53$ است.

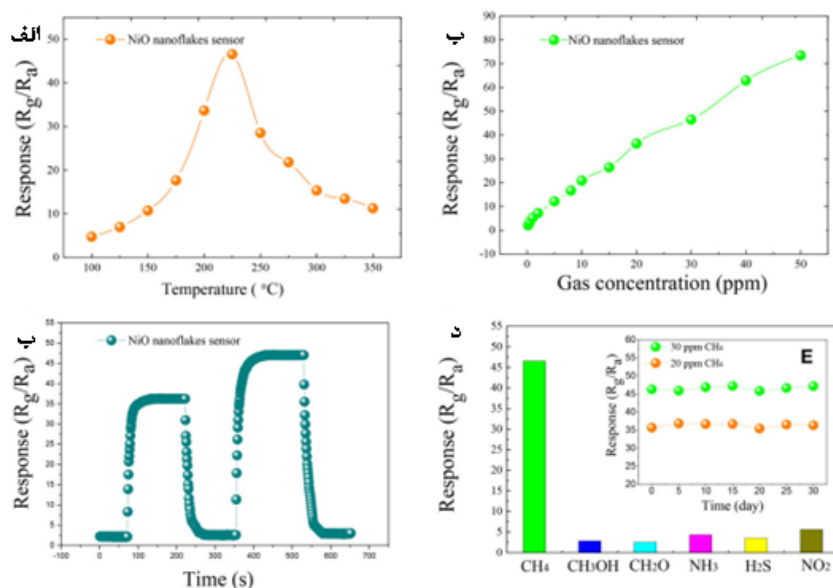
شکل ۸-۲ (ب) پاسخ گاز حسگر را نسبت به غلظت‌های 2 ppm - 50 گاز متان در دمای 225°C نشان می‌دهد. واضح است که پاسخ حسگری با افزایش غلظت گاز به سرعت افزایش می‌یابد و می‌توان

یک رابطه خطی خوب بین پاسخ سنجش و غلظت گاز به دست آورد که دلالت به یک کاندید مؤثر برای تشخیص غلظت کم CH_4 است.

شکل ۸-۲ (ج) منحنی پاسخ پویا و بازیابی حسگر آماده شده^۱ را تا ۳۰ ppm و ۲۰ گاز متان در دمای ۲۲۵°C نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، هنگامی که گاز CH_4 به محفظه آزمایش تزریق می‌شود، پاسخ حسگر به طور چشمگیری افزایش می‌یابد و هنگامی که برای بازیابی حسگر در معرض هوا قرار می‌گیرد، به سرعت به حالت اولیه باز می‌گردد. زمان پاسخگویی و بازیابی حسگر NiO به ۳۰ ppm متان به ترتیب حدود ۱۵ ثانیه و ۲۰ ثانیه محاسبه می‌شود.

شکل ۸-۲ (د) هیستوگرام واکنش حسگر NiO را تا ۳۰ ppm از گازهای مختلف از جمله CH_3OH ، CH_2O ، NH_3 ، H_2S و NO_2 نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که حسگر NiO ارائه شده واکنش بسیار بالایی به CH_4 نسبت به سایر گازهای تداخل بالقوه نشان می‌دهد. پایداری طولانی مدت حسگر نیز اندازه‌گیری شده و در شکل ۸-۲ (ه) نشان داده شده است که در شکل ۸-۲ (د) وارد شده است، جایی که پاسخ حسگر کمی تغییر می‌کند و در چرخه‌های آزمایشی طولانی مدت تقریباً ثابت می‌ماند که نشان‌دهنده پایداری طولانی مدت و تکرارپذیری حسگر برای تشخیص CH_4 است.

¹ As-prepared



شکل ۲-۸: (الف) پاسخ گازی حسگر نانو پولک‌های NiO سنتز شده به سمت ۳۰ ppm متان در دماهای مختلف کار (۳۵۰-۱۰۰ $^{\circ}\text{C}$)، (ب) پاسخ گازی حسگر نانو پولک‌های فوق نازک سنتز شده به غلظت‌های مختلف CH₄ در محدوده ۲ ppm-۵۰/ در دمای ۲۲۵ $^{\circ}\text{C}$ ، (ج) منحنی‌های پاسخ و بازیابی حسگر نانو پولک‌های فوق نازک سنتز شده به ۲۰ و ۳۰ ppm متان در دمای ۲۲۵ $^{\circ}\text{C}$ ، (د) پاسخ حسگر نانو پولک NiO به نسبت ۳۰ ppm از گازهای مختلف آزمایش در ۲۲۵ $^{\circ}\text{C}$ و (ه) پایداری بلندمدت حسگر نانو پولک‌های NiO تا ۲۰ و ۳۰ ppm CH₄ در دمای ۲۲۵ $^{\circ}\text{C}$ [۴۰].

۲-۷-۴ خواص حسگری ساختار گلبرگی اکسید نیکل

ژانگ^۱ و همکارانش [۴۱] نانو ورق‌های سلسله مراتبی و نانو سوزن‌های سلسله مراتبی ساختار گلبرگی NiO از طریق روش گرمایی و کلسینه سنتز کردند. در یک آماده‌سازی معمولی از ساختارهای سلسله مراتبی NiO نانوسوزن، ۰/۳ gr نیکل کلرید ۶ آبه در ۲۰ ml محلول آبی حاوی ۰/۰۷ gr اگزالات سدیم پراکنده شد و سپس به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. پس از آن، ۲۶ ml اتیلن گلیکول به مخلوط قبلی تحت همزن مغناطیسی قوی به مدت ۳۰ دقیقه اضافه شد. پس از آن، محلول همگن به اتوکلاو منتقل شد و در دمای ۱۸۰ $^{\circ}\text{C}$ به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شد و سپس به طور طبیعی در دمای اتاق

¹ Yajie Zhang

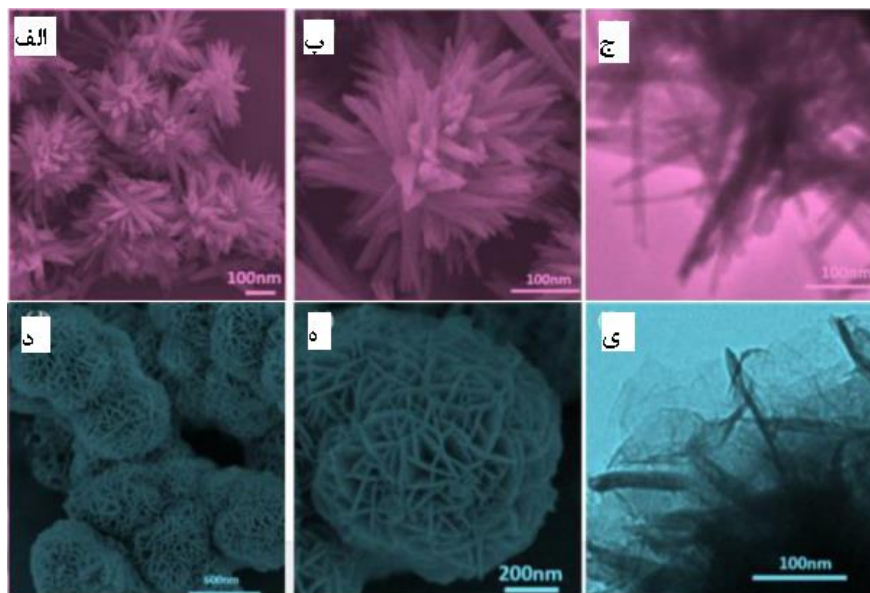
سرد شد. رسوب جمع‌آوری شده سه بار با آب مقطر و اتانول سانتریفیوژ شد و در دمای 6°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. درنهایت، پودر به‌دست‌آمده در دمای 40°C به مدت ۲ ساعت برای به دست آوردن محصولات نهایی، کلسینه شد.

به‌منظور تهیه ساختار گلبرگی سلسله مراتبی نانو ورق ابتدا $0/432$ گرم SDS در 40 ml آب مقطر تحت همزن به مدت ۱۰ دقیقه حل شد. سپس، $0/475\text{ gr}$ نیکل کلرید 6 آبه و $0/3\text{ gr}$ اوره در محلول فوق تحت هم زدن متوسط به مدت ۳۰ دقیقه اضافه شد. محلول به‌دست‌آمده به اتوکلاو منتقل شده و به مدت ۸ ساعت در دمای 160°C قرار گرفت. پس از سرد شدن، رسوب با سانتریفیوژ جمع‌آوری شد و به ترتیب سه بار با آب مقطر و اتانول شسته شد، سپس در دمای 60°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. سرانجام، ساختار گلبرگی NiO سلسله مراتبی سرهم شده با نانو ورق با پختن رسوب در دمای 50°C به مدت ۲ ساعت در هوا به دست آمد.

شکل ۹-۲ (الف-ج) تصاویر SEM و TEM از ساختارهای سلسله مراتبی NiO نانو سوزن‌ها را نمایش می‌دهد. شکل ۹-۲ (ب) تصویر SEM بزرگنمایی شده از شکل ۹-۲ (الف) را نشان می‌دهد. با مشاهده شکل ۹-۲ (الف) و (ب)، به‌راحتی می‌توان دریافت که ساختارهای گلبرگی سلسله مراتبی توسط نانو سوزن‌هایی که مجدداً در نانو ساختارهای متعدد جمع شده‌اند، سرهم شده است. قطر نانو سوزن‌ها حدود 30 nm است. مهم‌تر از همه، ساختارهای گلبرگی سلسله مراتبی NiO با قطر $3\text{ }\mu\text{m}$ در مقیاس بزرگ مشاهده شده است. تصویر TEM در شکل ۹-۲ (ج) تأیید می‌کند که ساختارهای NiO از نانو سوزن‌ها تشکیل شده است.

شکل ۹-۲ (د-ی) تصاویر SEM و TEM از ساختارهای گلبرگی سلسله مراتبی NiO ورق نانو می‌باشد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که مورفولوژی ساختارهای سلسله مراتبی از نانو ورق‌های نازکی تشکیل شده است که ضخامت آن‌ها حدود 20 nm است. مهم‌تر از همه، پراکندگی ورق‌ها نسبت عالی بود. قطر نانو گل‌های سلسله مراتبی حدود $1\text{ }\mu\text{m}$ است. علاوه بر این، شکل ۹-۲ (ی) تصویر TEM

واضح‌تری از نانو ورق‌ها را نشان می‌دهد. نانو ورق‌ها بسیار نازک هستند و فقط شبیه کاغذ هستند که باعث می‌شود ساختار گلبرگی سلسله مراتبی NiO با سطح نانو، سطح ویژه‌ای بزرگ‌تر داشته باشند.



شکل ۲-۹: تصاویر SEM و TEM از (الف-ج) ساختار گلبرگی سلسله مراتبی NiO سرهم شده با نانو سوزن‌ها و (د-ی) ساختار گلبرگی سلسله مراتبی NiO سرهم شده با نانو ورق‌ها [۴۱].

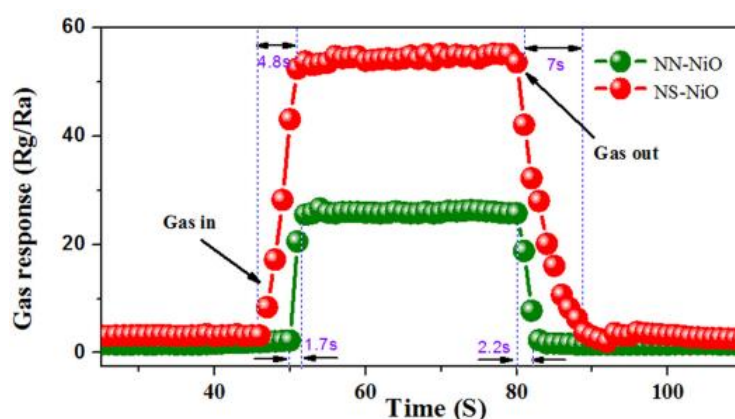
نتایج حسگری:

شکل ۲-۱۰ منحنی زمان پاسخ و بازیابی ساختارهای گلبرگی NiO مرتبه‌ای سرهم شده با نانو سوزن‌ها و نانو ورق‌ها را در دمای 300°C تحت غلظت اتانول 200 ppm نشان می‌دهد که هر دو خواص حسگری گاز را عالی نشان می‌دهند.

واضح است که پاسخ ساختار گلبرگی سلسله مراتبی NiO نانو ورق (۵۵) بیشتر از ساختار گلبرگی سلسله مراتبی NiO نانو سوزن‌ها (۲۵) است که به سطح بالای تشکیل‌دهنده نسبت داده می‌شود که به آن‌ها اجازه می‌دهد مولکول‌های گاز بیشتری را جذب کنند و بنابراین پاسخ گازی بالاتری به آن‌ها می‌دهد.

علاوه بر این، به طرز شگفت‌آوری متوجه شدند که ساختارهای سلسله مراتبی NiO نانو سوزن، واکنش سریع‌تر و بازیابی سریع‌تری را نسبت به نمونه‌های نانو ورق نشان می‌دهد، در حالی که نانو گلبرگ‌های

NiO سلسله مراتبی نانو ورق، واکنش گاز بالاتری نسبت به اتانول نشان می‌دهند. دلایل اصلی را می‌توان با هدایت بهتر و انرژی پتانسیل کمتر واحدهای مسدودکننده (نانو سوزن‌ها) NiO سلسله مراتبی سوزن توضیح داد؛ بنابراین ثابت می‌کند که خواص حسگری ساختارهای گلبرگی سلسله مراتبی NiO تحت تأثیر بلوک‌های سازه‌ای آن‌ها در مقیاس نانو قرار می‌گیرد و ساختارهای سلسله مراتبی متشکل از بلوک‌های سازه‌ای مختلف مزایای خاص خود را در جنبه‌های مختلف برای سنجش گاز دارند.



شکل ۲-۱۰: ویژگی‌های پاسخ-بازیابی حسگرها در دمای ۳۰۰°C تحت ۲۰۰ ppm اتانول [۴۱].

۲-۷-۵ خواص حسگری نانولوله‌های اکسید نیکل خالص و آرایش شده

با W

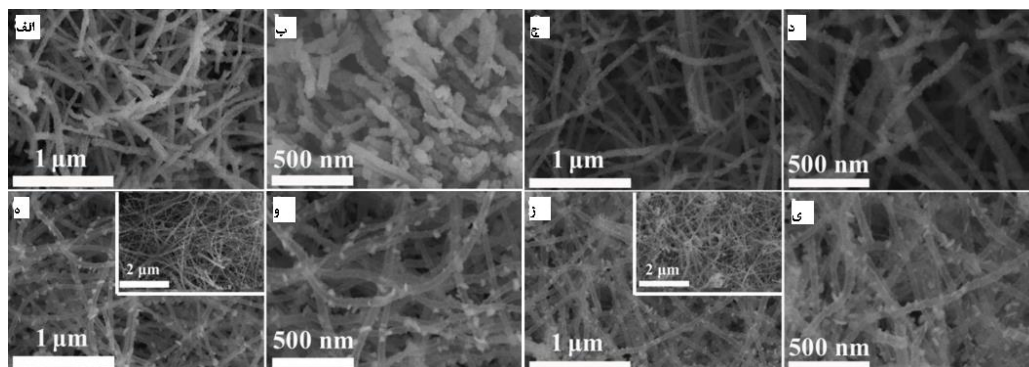
وانگ^۱ و همکارانش [۴۲] NiO خالص و نانولوله‌های NiO آلاینده با W را برای بررسی خواص حسگری بخار اتانول با استفاده از روش الکتروریسی تهیه کردند. ۵ ml اتانول و ۵ ml دی متیل فرمامید^۲ (DMF) به یک ویال شیشه‌ای ۲۰ میلی‌لیتری اضافه شد. سپس ۰/۴ gr نیترات نیکل و مقادیر مناسب WCl₆ (نسبت مولی ۰=W/Ni، ۲٪، ۳٪، ۴٪، ۵٪ و ۶٪) به مخلوط اتانول و DMF اضافه‌شده

^۱ Qiao Wang

^۲ N,N-dimethylformamide (DMF)

و در دمای اتاق تا زمانی که کاملاً حل شوند، هم زده شد. سپس ۰/۶۸ gr پلی وینیل پیرولیدون^۱ (PVP) به محلول سبز شفاف افزوده شد و به مدت ۱۲ ساعت به طور شدید هم زده شد. محصول جمع‌آوری شده در یک बोته چینی در کوره قرار داده شد و در دمای ۴۵۰°C به مدت ۲ ساعت نگهداری شد.

بررسی مورفولوژی NiO خالص و W-NiO با مقادیر مختلف آرایش توسط تصاویر FESEM در شکل ۱۱-۲ (الف-ی) نشان داده شده است. نانو ورق‌های نازک روی سطح خارجی نانولوله‌های صاف اولیه با افزایش مقدار آرایش W رشد کردند و تعدادشان افزایش یافت. نکته مهم این است که تصویر داخلی شکل ۱۱-۲ (ه) به وضوح نشان می‌دهد که توزیع نانو صفحات نانولوله‌های NiO آلائیده شده با ۴٪ W بسیار یکنواخت است و نانو صفحات نیز بسیار مرتب هستند. همان‌طور که در شکل ۱۳-۲ (ز) نشان داده شده است هنگامی که مقدار آرایش به ۶٪ رسید، نانولوله‌های W-NiO درجه خاصی از تجمع را نشان دادند و این تجمع ممکن است مساحت سطح ویژه مواد را کاهش دهد.



شکل ۱۱-۲: تصاویر FESEM نانولوله‌های (الف، ب) NiO خالص (ج، د) ۲٪ و (ه، و) ۴٪ و (ز، ی) ۶٪ نانولوله‌های W-NiO [۴۲].

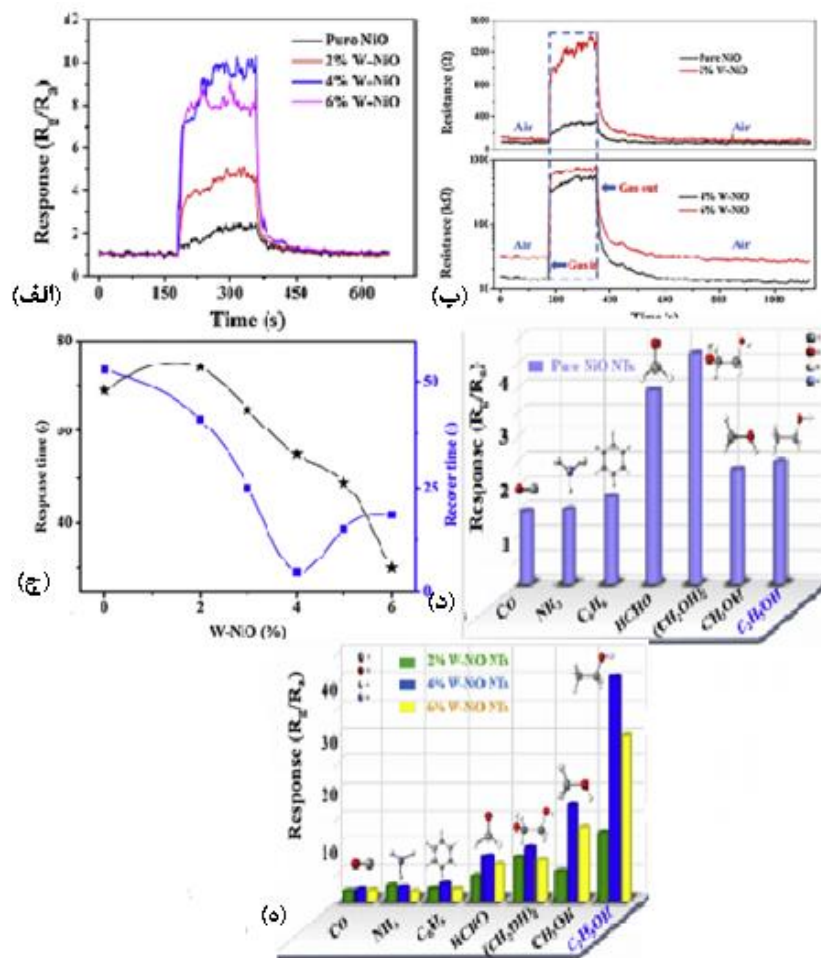
نتایج حسگری:

همان‌طور که در شکل ۱۴-۲ (الف) نشان داده شده است، نانولوله‌های W-NiO ۴٪ بالاترین پاسخ، انتخاب پذیری بهتر، زمان پاسخ کوتاه/ بازیابی کوتاه‌تر و دمای کار کمتر به اتانول را نشان می‌دهد که

¹ Polyvinylpyrrolidone

می‌تواند به توپوگرافی خاص و کم شدن تهی‌جا‌های اکسیژن (۰/۴۹/۸) ناشی از آلاینش W نسبت داده شود. با افزایش مقادیر آلاینش W، مقاومت حسگرها در هوا نیز به میزان قابل توجهی افزایش یافت (شکل ۱۴-۲(ب)). کوتاه شدن زمان پاسخ/بازیابی در شکل ۱۴-۲(ج) نشان می‌دهد که ترکیب W سرعت پیشرفت فرآیندهای جذب و دفع مولکول‌های گاز هدف را تسریع کرده و کوتاه‌ترین مسیر برای تغییر انتقال الکترونی برای تعامل گاز در سطح مشترک را فراهم می‌کند. زمان بازیابی حسگرهای ۵٪ و ۶٪ آلاینش نانولوله‌های W-NiO طولانی‌تر از نانولوله‌های ۴٪ W-NiO است که می‌تواند به ساختار تجمع یافته آن‌ها نسبت داده شود.

همچنین گازهای مختلف برای مقایسه با اتانول انتخاب شدند. با توجه به شکل ۱۲-۲ (د) پاسخ نانولوله‌های خالص NiO به ۱۰۰ ppm از این هفت گاز (شامل اتانول) بهترین عملکرد را در اتیلن گلیکول نشان داد. پس از آلاینش W، گزینش پذیری حسگر به وضوح افزایش می‌یابد، همان‌طور که در شکل ۱۲-۲(ه) نشان داده شده است، نانولوله‌های ۴٪ W-NiO بهترین عملکرد را نسبت به گاز اتانول از خود نشان داده است.



شکل ۲-۱۲: پاسخ حسگرهای نانولوله‌های NiO خالص و W-NiO با مقادیر آلیش متفاوت به ۱۰ ppm اتانول در دمای ۲۰۰°C (الف) تغییر مقدار آلیش W (0%, 2%, 4%, 6%) در نانولوله‌های W-NiO در دمای ۲۰۰°C (ب) تغییر به ۱۰ ppm اتانول، (ج) زمان پاسخ و زمان بازیابی (د) پاسخ‌های نانولوله‌های NiO خالص و (ه) مقادیر مختلف آلیش نانولوله‌های W-NiO تا ۱۰۰ ppm گازهای مختلف در دمای ۲۰۰°C [۴۲].

فصل سوم:

معرفی مواد، روش سنتز و دستگاه‌های مشخصه‌یابی

۳-۱ معرفی روش گرمابی

فرآیند گرمابی یکی از شناخته شده ترین و پرکاربردترین روش های پایین به بالا است که برای تولید نانو ساختارهای مختلف مانند نانوسیم ها، نانو میله ها، نانو صفحات و نانو کره ها استفاده می شود و امروزه به دلیل ساده و مقرون به صرفه بودن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش، نانو ساختارها از طریق یک واکنش ناهمگن که در محیط آبی در فشار و دمای بالا در اطراف نقطه بحرانی در اتوکلاو انجام می شود، به دست می آیند [۴۳]. علاوه بر این، این روش کنترل نسبت خوبی بر همگنی، ترکیب شیمیایی، اندازه ذرات، فاز و مورفولوژی ساختاری محصولات نهایی ارائه می کند.

این روش اختراع جدیدی نیست، اصطلاح گرمابی ریشه در علم زمین شناسی دارد و اولین بار در اوایل قرن نوزدهم برای توصیف عملکرد آب در دما و فشار بالا که پوسته زمین را تغییر می دهد و منجر به تشکیل سنگ ها و کانی های مختلف می شود، استفاده شد. این تکنیک بعدها (در طول دهه ۱۹۴۰) در علم مواد به عنوان یک روش سنتز پذیرفته شد و امروزه هنوز در حال اجرا و بهینه سازی بیشتر است [۴۴]. مکانیزم کلی این فرایند بر پایه شکل گیری و رشد کریستال ها در اثر واکنش های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب می باشد. در گذشته روش گرمابی در دما و فشار بالا و بیشتر در حالت بحرانی انجام می شد، اما امروزه با شناخت حلال های مناسب برای هر واکنش و با کمک روش های جدید انرژی دهی به سیستم (مانند استفاده از امواج ماکروویو و یا میدان های مغناطیسی)، این روش در دما و فشارهای پایین تر نیز استفاده می شود.

به طور کلی، در این فرایند ابتدا واکنش دهنده ها در حلال مناسب حل شده و سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاو ریخته شده و اصطلاحاً مهر و موم می شود. سپس اتوکلاو حاوی محلول واکنش دهنده ها تا دمای مناسب تحت حرارت قرار می گیرد. در اثر این حرارت دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده ها ایجاد می شود. پس از گذشت زمان لازم برای انجام واکنش شیمیایی

درون اتو کلاو، حرارت‌دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آورده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت داده می‌شوند.

دمای بحرانی: دمایی است که بالاتر از آن دما با افزایش فشار یا کاهش حجم نمی‌توان در ماده تغییر فاز ایجاد کرد.

اتوکلاو: اتوکلاوها از یک آلیاژ قوی مانند فولاد برای مقاومت در برابر فشار ایجاد شده در طول واکنش ساخته شده‌اند. به طور کلی، اتوکلاو حاوی یک لایه تفلون (پلی تترا فلورو اتیلن^۱) برای محافظت از آن در برابر خوردگی و ایجاد یک ظرف شیمیایی بی‌اثر برای واکنش است. واکنش‌های حل‌گرمایی معمولاً در کوره‌های معمولی تا حداکثر دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شوند، در حالی که فشار اغلب به صورت خودبه‌خود تولید می‌شود. بسته به درجه پر شدن اتوکلاو، فشارهای چند صدبار را می‌توان حتی در دماهای پایین به دست آورد. حجم اتوکلاو از چند میلی‌لیتر برای سنتز در مقیاس آزمایشگاهی تا هزاران لیتر برای تولید مواد در مقیاس صنعتی متغیر است [۴۴].

۳-۱-۱ مواد و آماده‌سازی نمونه‌ها

نانوساختارهای اکسید نیکل طی فرایند دومرحله‌ای متشکل از روش گرمایی و به دنبال آن بازپخت در دماهای مختلف رشد داده شد. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک و سیگما آلد ریچ تهیه شدند.

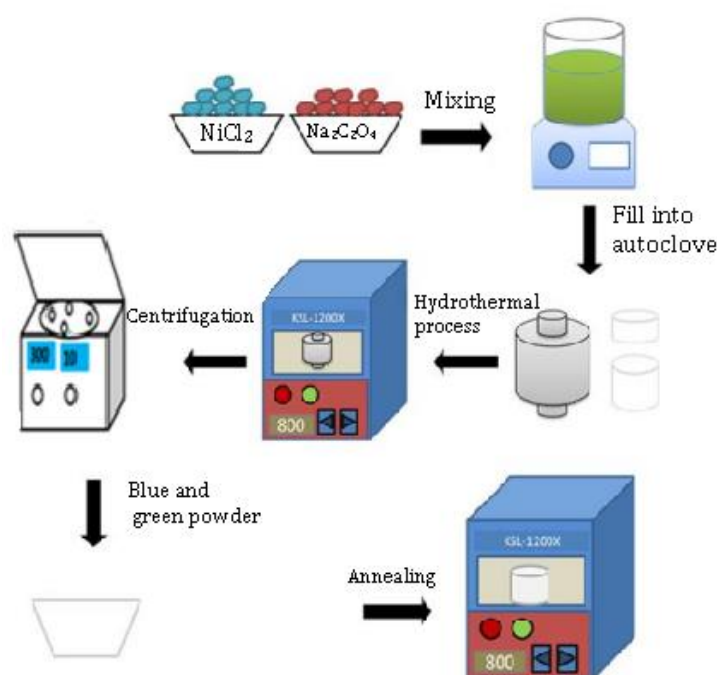
در مرحله اول ابتدا ۰/۹۴۸ گرم کلرید نیکل ۶ آبه در مخلوطی از ۶۴ ml اتیلن گلیکول و ۳۶ میلی‌لیتر آب دو بار یونیزه شده در یک بشر ۱۵۰ ml تحت شرایط همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل شد. سپس ۰/۲۴۱۲ گرم اگزالات سدیم به محلول سبزرنگ حاصل اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه برای اطمینان از پراکندگی یون‌های Ni^{2+} به صورت همگن در مخلوط هم زده شد. محلول شفاف سبزرنگ به دو اتوکلاو

¹PTFE, polytetrafluoroethylene

با پوشش تفلون با ظرفیت ۱۰۰ ml منتقل شد. اتوکلاو با دقت مهر و موم شد و در دمای 200°C به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد.

پس از عملیات حرارتی، اتوکلاو به طور طبیعی در دمای اتاق خنک شد و محصول به دست آمده با سانتریفیوژ جمع آوری و سه بار با آب دو بار تقطیر و اتانول خالص شسته شد و به طور طبیعی به مدت یک شب در هوا خشک شد. در نتیجه پودر سبز آبی به دست آمد.

سپس در مرحله دوم سه نمونه N_1 ، N_2 و N_3 به ترتیب در دماهای مختلف 500°C ، 600°C و 700°C به مدت ۲ ساعت در کوره تیوپی بازپخت شدند. پودرهای بازپخت شده به ترتیب دارای رنگ‌های خاکستری تیره، خاکستری روشن و سبز به ترتیب برای نمونه‌های N_1 ، N_2 و N_3 بودند. مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: شماتیکی از مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها

۲-۳ معرفی دستگاه‌های مشخصه یابی

۳-۲-۱ دستگاه پراش پرتو ایکس

پراش اشعه ایکس^۱ روشی قدیمی و پرکاربرد در بررسی اندازه و ساختار بلوری و فاز موجود در نمونه‌های سنتز شده می‌باشد. در این روش از پراش پرتو ایکس توسط نمونه جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود که قله‌های پراش مشخصه مربوط به صفحات بازتابی مختلف را نشان می‌دهد. XRD برای تعیین عموم کمیت‌های ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین فاز بلور، تعیین اندازه بلورک‌ها، تعیین کیفی مواد ناشناس، جهت‌گیری تک کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره قابل استفاده می‌باشد.

پهن‌شدگی قله‌های براگ در XRD به دلیل دو پارامتر اندازه بلورک و دیگری کرنش شبکه است. اندازه بلورک یک دامنه پراش منسجم است. درجه توزیع ثابت‌های شبکه، همراه با نابجایی‌های شبکه، ناشی از عیوب بلوری است که به‌عنوان کرنش شبکه شناخته می‌شود [۴۵].

ثابت شبکه a برای فاز $a\text{-NiO}$ با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (۱-۳)$$

hkl شاخص‌های میلر هستند و d فاصله بین صفحات هم‌خانواده داده شده توسط قانون براگ است:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (۲-۳)$$

که در آن n مرتبه پراش برابر با یک است (مرتبه اول)، λ طول‌موج تابش برای تشعشع $\text{CuK}\alpha$ (Å) $\lambda = 1.54$ ، و θ زاویه پراش براگ قله می‌باشد.

پهنای قله XRD عمدتاً به اندازه بلورک و ریز کرنش‌ها بستگی دارد. هرچه قله پهن‌تر باشد، اندازه بلورک کوچک‌تر است و بالعکس. از الگوهای XRD شدت قله، موقعیت، پهنای داده‌های FWHM و

^۱ X-Ray Diffraction

پارامترهای شبکه a، b و c برآورد می‌شود. علاوه بر این بر اساس نتایج XRD، متوسط اندازه بلورک (D) از صفحه بازتابی متناظر با استفاده از فرمول دبای - شرر بررسی می‌شود که از پهنای کامل قله پراش در نصف شدت بیشینه برای تعیین اندازه بلورک‌ها و خواص ساختاری استفاده می‌کند [۴۵]. متوسط اندازه بلورک‌ها با استفاده از فرمول دبای - شرر محاسبه شد:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-3)$$

که در آن D متوسط اندازه بلورک (نانومتر)، λ طول موج اشعه ایکس (نانومتر)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه، θ زاویه پراش و k ثابت (برابر با ۰/۹) می‌باشد [۴۶]. علاوه بر این، برای تخمین پارامترهای ریزساختاری مانند متوسط اندازه بلورک و کرنش از معادله ویلیامسون هال استفاده می‌شود.

رابطه زیر برای محاسبه پهنای مفید $\beta_{(hkl)}$ برای هر قله پراش استفاده می‌شود:

$$\beta_{hkl} = [\beta_{(hkl)\text{measured}}^2 - \beta_{(hkl)\text{Instrumental}}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (4-3)$$

رویکرد ویلیامسون-هال نشان می‌دهد که کل پهنای قله در XRD به دلیل بزرگ‌تر شدن اندازه بلوری و ریز کرنش است و می‌توان آن را به صورت زیر بیان کرد:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_\varepsilon \quad (5-3)$$

به طور مشابه پهن شدن ناشی از کرنش شبکه به دلیل نقص‌های بلوری و اعوجاج‌های موجود با فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan(\theta) \quad (6-3)$$

که در آن ε ریز کرنش‌ها و θ موقعیت قله برحسب رادیان می‌باشد. با جایگذاری روابط (۶-۳) و (۳-۳) در رابطه (۵-۳) داریم:

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos(\theta)} + 4\varepsilon \tan(\theta) \quad (7-3)$$

¹¹ The instrumental broadening

و در نهایت خواهیم داشت [۴۵]:

$$\beta_{hkl} \cdot \cos(\theta) = 4\epsilon \sin(\theta) + \frac{k\lambda}{D} \quad (۸-۳)$$

ساختار بلوری نمونه‌ی پودری توسط آنالیز پراش اشعه X با Rigaku D-max CIII، با فیلتر Ni و تابش $\text{CuK}\alpha$ (۰.۱۵۴nm) برای زاویه پراش (2θ) بین ۲۰-۸۰ درجه مستقر در دانشگاه کاشان انجام شد. برای شناسایی ساختار بلوری نمونه‌ها از آنالیز پراش پرتو ایکس و نرم‌افزار X'Pert استفاده شد. با برآزش قله‌ها در هر الگوی پراش، موقعیت و ارتفاع آن‌ها و نیز پهنای قله در نصف ارتفاع آن^۱ اندازه‌گیری شد و با استفاده از این مقادیر، کمیت‌هایی از قبیل پارامترهای شبکه، فاصله صفحات بلوری و اندازه بلورک‌ها از طریق فرمول‌های مربوطه محاسبه شد.



شکل ۳-۲: تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس دانشگاه کاشان

۳-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FESEM)

تصویربرداری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای آنالیز سطحی نمونه‌ها به کار می‌رود. ریخت‌شناسی سطح شامل اندازه و شکل دانه‌ها، حضور فاز، وجود ترکیبات و شکل‌گیری بافت سطحی اطلاعاتی هستند که می‌توان توسط میکروسکوپ الکترونی به دست آورد.

^۱ FWHM

^۲ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

برخلاف میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) که منبع باریکه‌ی آن از الکترون‌های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می‌شود، در نوع گسیل میدانی این میکروسکوپ‌ها از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی استفاده می‌شود که مبتنی بر پدیده تونل زنی می‌باشد. شکل (۳-۳) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به همراه طرح شماتیکی از آن را نشان می‌دهد.

اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز منجر به کاهش ارتفاع و پهنای سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. محفظه‌ای که در آن پرتوهای الکترونی تولیدشده و گسیل می‌شوند، باید دارای خلأ بسیار بالا باشد تا فلز نوک‌تیزی که به‌عنوان تفنگ الکترونی استفاده می‌شود، اکسید نشود.

الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرد و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. وقتی که باریکه الکترونی با نمونه برخورد می‌کند، الکترون‌ها توسط فرآیندهای پراکندگی و جذب، انرژی خود را از دست می‌دهند و الکترون‌های ثانویه و الکترون‌های پس پراکنده شده (بازگشتی) تولید می‌شوند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می‌شوند، حاوی اطلاعاتی درباره مشخصات سطح یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در حالی که پرتو الکترون‌های پس پراکنده اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده را دارا می‌باشند [۴۷].



شکل ۳-۳: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود

مشخصات مربوط به ریخت‌شناسی و شکل نمونه‌های پودری ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) مدل Hitachi S-41600 مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

۳-۲-۳ مشخصه یابی اپتیکی UV-VIS

روش طیف‌سنجی نوری جهت تعیین میزان عبور، جذب و بازتاب نور از یک ماده در طول موج‌های مختلف می‌باشد. به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها از دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مدل Shimadzu UV-1800 موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. این دستگاه شامل دو جایگاه، یکی برای نمونه مورد نظر (مرجع) و جایگاه دیگری برای شاهد (حلال به‌تنهایی)، در گستره طول موجی nm ۱۹۰-۱۱۰۰ می‌باشد. پس از پردازش داده‌ها، دستگاه ضرایب عبور، بازتاب و جذب نمونه مورد آزمایش را نسبت به نمونه شاهد به دست می‌دهد.



شکل ۳-۴: دستگاه UV-Vis مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

با استفاده از اطلاعات حاصل از این دستگاه می‌توان برخی پارامترهای اپتیکی نظیر ضریب جذب و گاف نوار اپتیکی را محاسبه نمود.

با برخورد پرتو الکترومغناطیسی به نمونه، بخشی از پرتو از جسم عبور کرده، بخشی بازتاب و بخشی از آن توسط نمونه جذب می‌شود که مقدار جذب به بزرگی ضریب جذب بستگی دارد. ضریب جذب نمونه‌ها از مقادیر عبوری معمولاً با استفاده از قانون لامبرت (رابطه ۳-۹) محاسبه می‌شود:

$$\alpha = \frac{-\ln T}{t} \quad (۳-۹)$$

که در آن α ضریب جذب، T ضریب عبوری و t ضخامت نمونه‌ها می‌باشد.

هنگامی که فوتونی با انرژی $h\nu$ به ماده می‌تابد و چنانچه این انرژی برابر یا بیشتر از گاف نواری ماده باشد فوتون فرودی جذب و انرژی آن صرف برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌شود. گاف نواری نمونه با رسم شیب نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب انرژی فوتون فرودی $(h\nu)$ و تقاطع آن با محور انرژی با استفاده از رابطه تاوک^۱ (رابطه ۳-۱۰) زیر به دست می‌آید:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۳-۱۰)$$

که در آن E_g گاف نوار اپتیکی، A مقداری ثابت وابسته به نوع ماده و m تابع نوع گذار اپتیکی غالب می‌باشد و بسته به اینکه گذار مستقیم یا غیرمستقیم باشد مقدار m به ترتیب ۲ و ۵/۰ می‌باشد.

۳-۳ چیدمان دستگاه حسگری

جهت بررسی خواص حسگری نمونه‌ها از دستگاه حسگر گازی مستقر در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. این دستگاه شامل یک محفظه گاز، گرم‌کن الکتریکی، مولتی متر، تنظیم‌کننده دما و پمپ تخلیه بود که چیدمان آن در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. همچنین پیش از استفاده از نمونه‌ها به‌عنوان حسگر، ابتدا مقدار مساوی از هر نمونه توسط چسب pva روی بستر شیشه‌ای به روش دکتر بلید لایه نشانی شدند و به‌منظور حذف ناخالصی‌ها به مدت یک ساعت در دمای 100°C قرار داده

¹ Tauc relation

شد و سپس روی آن‌ها الکترودهایی از جنس پلاتین با ضخامت 100 nm به صورت شانه‌ای با استفاده از دستگاه کندوپاش مدل DSR1 موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود، انباشته شد.



شکل ۳-۵: چیدمان دستگاه حسگر گازی دانشگاه صنعتی شاهرود

به منظور تعیین حساسیت حسگر به دلیل افزایش مقاومت در حضور گاز، پاسخ حسگر را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$Response = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{gas}} \times 100 \quad (3-11)$$

که در رابطه بالا R_{air} مقاومت حسگر قبل از ورود گاز و R_{gas} مقاومت حسگر در حضور گاز هدف می‌باشد.

فصل چهارم:

بررسی خواص ساختاری و کارایی محسری بر پایه نانوسیم های اکسید نیکل

۴-۱ مقدمه

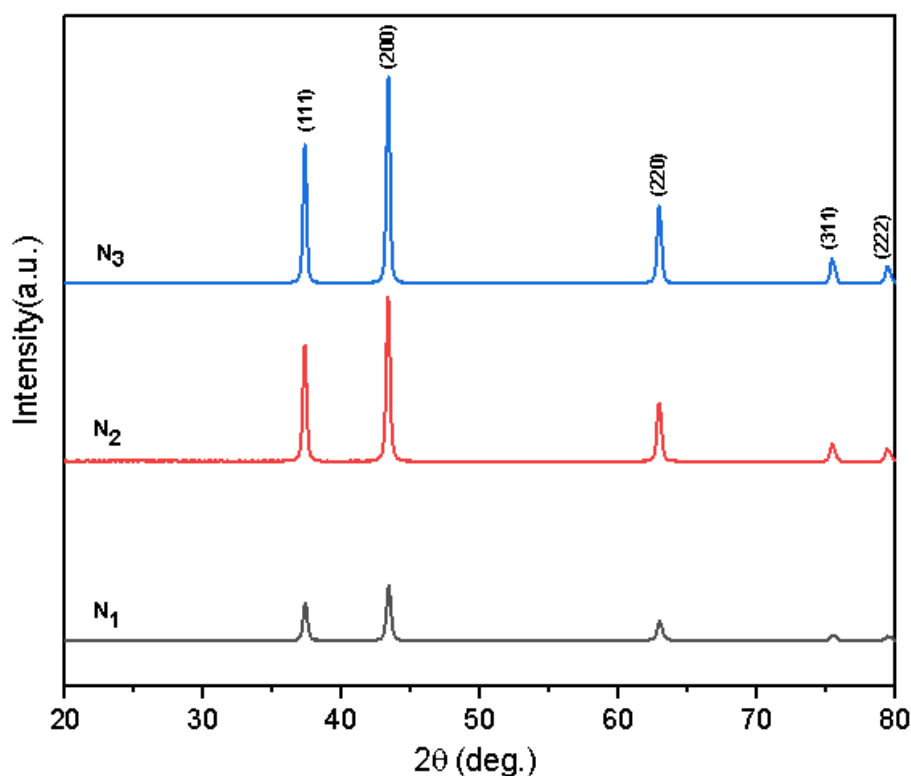
در این فصل ابتدا به بررسی و مقایسه خواص ساختاری و نوری نانو ساختارهای اکسید نیکل در دماهای مختلف پرداخته شده است. سپس مشخصه جریان-ولتاژ لایه‌های تهیه شده از این نانو ساختارها و همچنین کیفیت حسگری آن‌ها در حضور بخارات اتانول و استون مورد بررسی قرار گرفته‌اند. عملکرد حسگر نیم رسانای اکسید فلزی توسط خواص ساختاری مانند اندازه دانه، ضریب بافت^۱ و چگالی دررفتگی کنترل می‌شود. از این رو بررسی دقیق پارامترهای ساختاری یک ماده حسگر معین ضروری است [۴۸].

۴-۲ مشخصه یابی نمونه‌ها

۴-۲-۱ طیف پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو X اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های پودری N_1 ، N_2 ، N_3 در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس نشان دادند که نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی با قله‌هایی در زوایای $37/3^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $62/9^\circ$ و $75/5^\circ$ مطابق با پراش از صفحات بلوری به ترتیب (111) ، (200) ، (220) ، (311) و (222) مطابق با کارت استاندارد شماره ۰۷۵-۰۱۹۷ و ثابت شبکه استاندارد $(4/1700 \text{ nm})$ متبلور شده‌اند. عدم وجود قله‌های اضافی در طیف، نشان‌دهنده خلوص فاز نمونه‌ها است و همان‌طور که در شکل (۴-۱) مشاهده می‌شود، با افزایش دمای بازپخت، شدت قله‌ها بیشتر شده و همچنین پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش اندازه بلورک‌ها و بهتر شدن کیفیت بلوری نمونه‌ها می‌باشد.

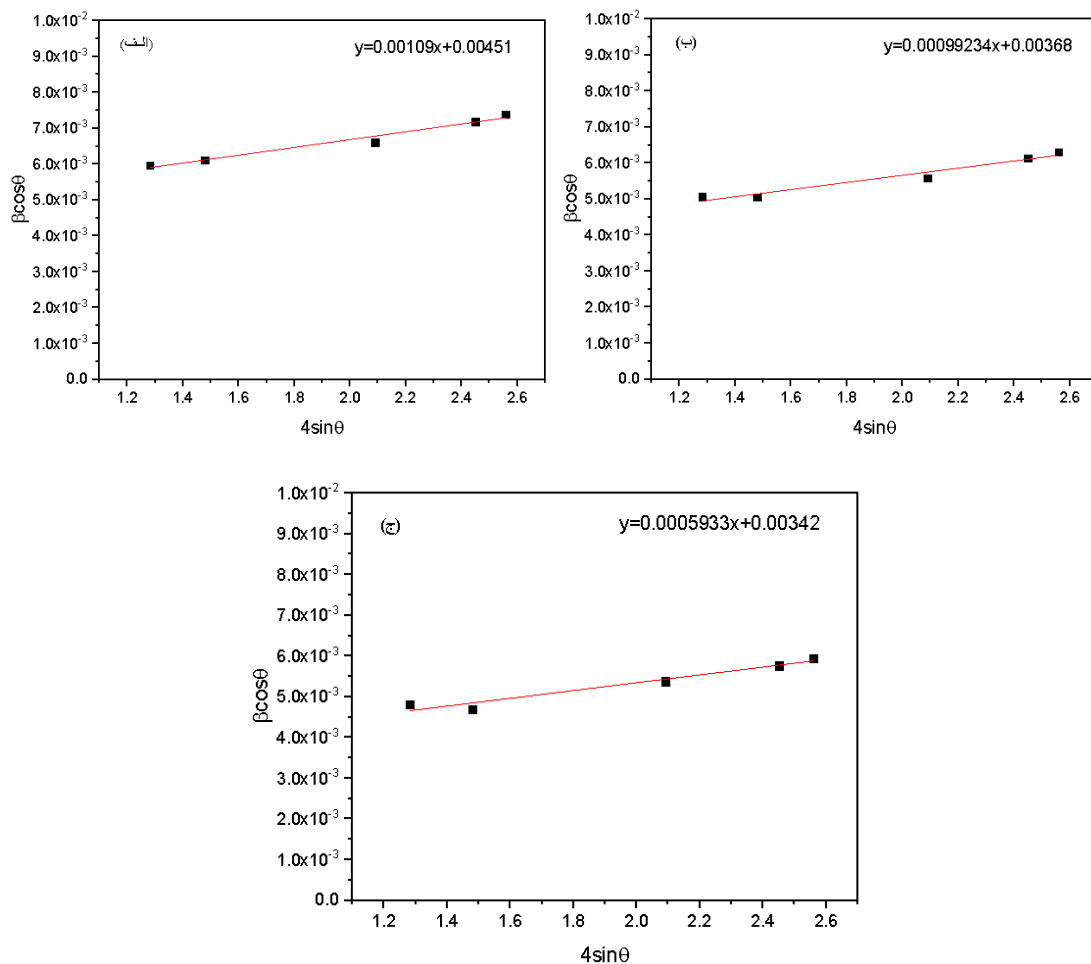
¹ Texture coefficient



شکل ۴-۱: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های اکسید نیکل در دماهای مختلف بازپخت

با توجه به داده‌های XRD فاصله بین صفحات (d) در راستاهای مختلف از رابطه براگ (۳-۱) و پارامترهای شبکه از رابطه (۳-۲) از صفحه بلوری (۲۰۰) محاسبه شدند. اندازه بلورک‌ها (D) با استفاده از قله‌های پراش در راستاهای مختلف از رابطه دبای-شرر (۳-۳) محاسبه گردید و در جدول ۴-۱ گزارش شده است. مقدار متوسط اندازه بلورک‌های به‌دست‌آمده از رابطه دبای-شرر برای نمونه‌های N_1 ، N_2 ، N_3 به ترتیب $36/83\text{nm}$ ، $43/28$ و $45/9$ می‌باشند. به‌منظور اعمال تأثیر تنش درونی، اندازه متوسط بلورک‌ها (D') و همچنین کرنش از رابطه ویلیامسون-هال (رابطه ۳-۱۰) نیز محاسبه شد و منحنی‌های مربوطه در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. کاهش پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه با افزایش دمای بازپخت، نشانه افزایش اندازه بلورکی است. با توجه به کاهش فاصله صفحات (d)، قله‌های XRD به مقادیر بالاتر 2θ در هنگام بازپخت تغییر می‌کنند. از جدول (۴-۱) می‌توان دریافت که افزایش دمای بازپخت منجر به کاهش ثابت شبکه و در نتیجه انقباض شبکه می‌شود. کاهش ریز کرنش با افزایش اندازه

بلورکی نشان می‌دهد عیوب ساختاری مانند دررفتگی‌ها، لبه‌ها یا بریدگی‌ها بعد از بازپخت کم می‌شوند [۴۸].



شکل ۴-۲: نمودارهای ویلیامسون هال برای نمونه‌های (الف) N_1 ، (ب) N_2 ، (ج) N_3

جدول ۴-۱: اندیس‌های میلر، زوایای پراش، اندازه بلورک، کرنش و پارامترهای شبکه نمونه‌ها

نمونه	(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	$D_s(\text{nm})$	$d(\text{\AA})$	$(\times 10^{-4})$ ε	$D_w'(\text{nm})$	$a=b=c$ ($\text{\AA}$)
N_1	(۱۱۱)	۳۷/۳۵۹۲۴	۴۰/۵۷	۲/۴۰	۲/۷۰	۳۰/۷	۴/۱۶۵۸
	(۲۰۰)	۴۳/۳۹۱۹۵	۴۰/۶۵	۲/۰۸			
	(۲۲۰)	۶۲/۹۸۶۳۹	۳۶/۵۶	۱/۴۷			

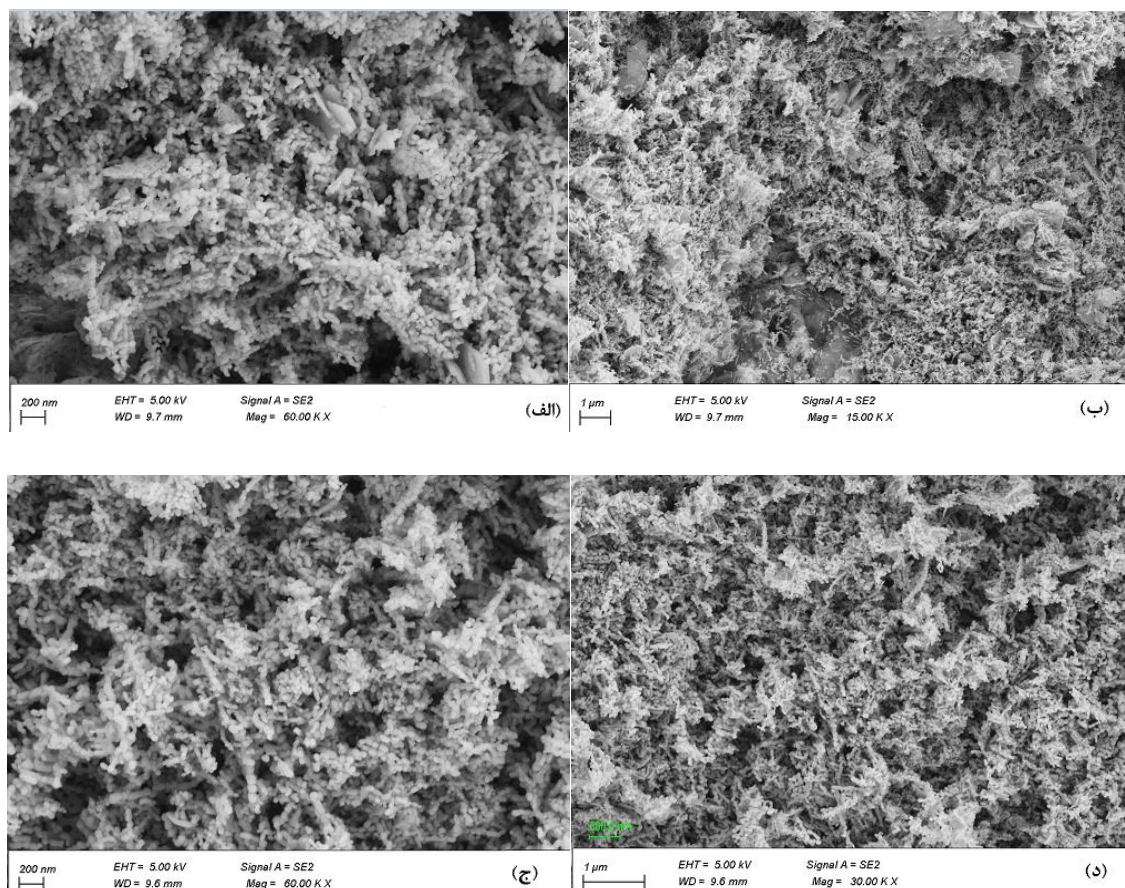
			۱/۲۶	۳۳/۷	۷۵/۵۳۰۰۶	(۳۱۱)	
			۱/۲۰	۳۲/۷	۷۹/۵۱۹۹۳	(۲۲۲)	
۴/۱۶۵	۳۷/۶۶	۲/۴۸	۲/۴۰	۴۷/۶۶	۳۷/۳۶۴۴۴	(۱۱۱)	N ₂
			۲/۰۸	۴۷/۷۶	۴۳/۳۹۸۱۳	(۲۰۰)	
			۱/۴۷	۴۳/۲۳	۶۲/۹۹۳۱	(۲۲۰)	
			۱/۲۶	۳۹/۳۸	۷۵/۵۲۷۹۱	(۳۱۱)	
			۱/۲۰	۳۸/۳۹	۷۹/۵۲۵۰۵	(۲۲۲)	
۴/۱۶۴	۴۰/۵۳	۲/۳۹۸	۲/۴۰	۵۰/۳۲	۳۷/۳۷۴۸	(۱۱۱)	N ₃
			۲/۰۸	۵۱/۶	۴۳/۴۰۶۵	(۲۰۰)	
			۱/۴۷	۴۴/۹۲	۶۲/۹۹۹۸۸	(۲۲۰)	
			۱/۲۶	۴۲	۷۵/۵۳۵۸۳	(۳۱۱)	
			۱/۲۰	۴۰/۶۴	۷۹/۵۳۲۸۱	(۲۲۲)	

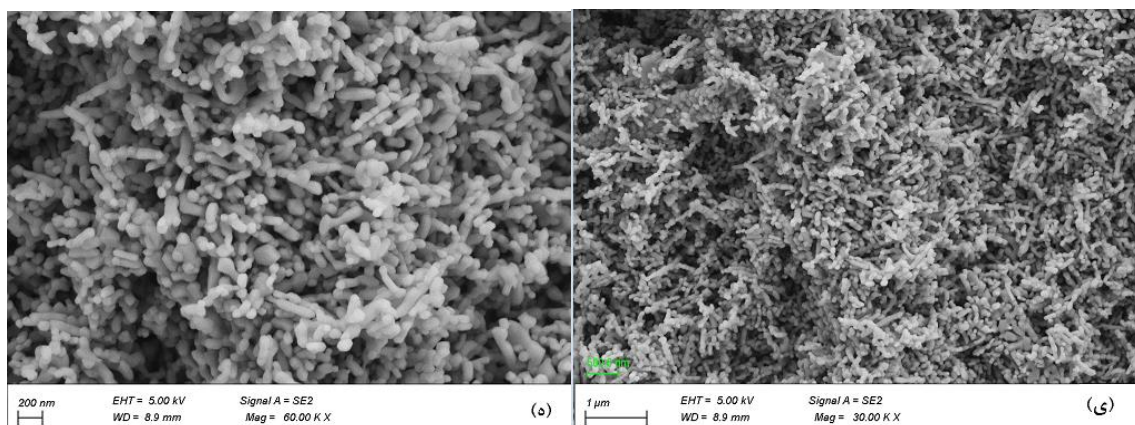
۴-۲-۲ ریختار سطح

شکل (۴-۳) تصاویر FESEM ثبت شده برای نمونه‌های بازپخت شده در دو مقیاس ۲۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر را نشان می‌دهد. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که سطح نمونه N₁ از ذرات کروی شکل و دانه‌های ریز و منظم تشکیل شده است و افزایش دمای بازپخت ۷۰۰°C منجر به تجمع دانه‌ها و افزایش اندازه ذرات شده است. به عبارتی دیگر با افزایش دمای بازپخت نانو ذرات در یک راستا به هم چسبیده

و تشکیل ذرات کشیده به شکل نانو میله داده‌اند. همچنین اندازه دانه‌ها از حدود ۵۵ نانومتر در نمونه‌های N_1 و N_2 به حدود ۸۰ نانومتر در نمونه N_3 افزایش یافته است. افزایش اندازه دانه با دمای بازپخت نشان می‌دهد که کیفیت بلوری اکسید نیکل در دمای بالاتر بهبود یافته است.

وقتی که دمای بازپخت به خیلی بالاتر از T_N افزایش می‌یابد، نانو ذرات قابل مشاهده‌تر می‌شوند که در راستای به حداقل رساندن انرژی آزاد گیبس ترکیب است. با این حال، در تناقض با اندازه ذرات نمونه‌ها به دلیل تجمع (غلبه نیروی بین ذرات به دلیل قطبیت انرژی مغناطیسی) افزایش می‌یابد و نمونه‌ها نزدیک به استوکیومتری NiO هستند [۵۰].

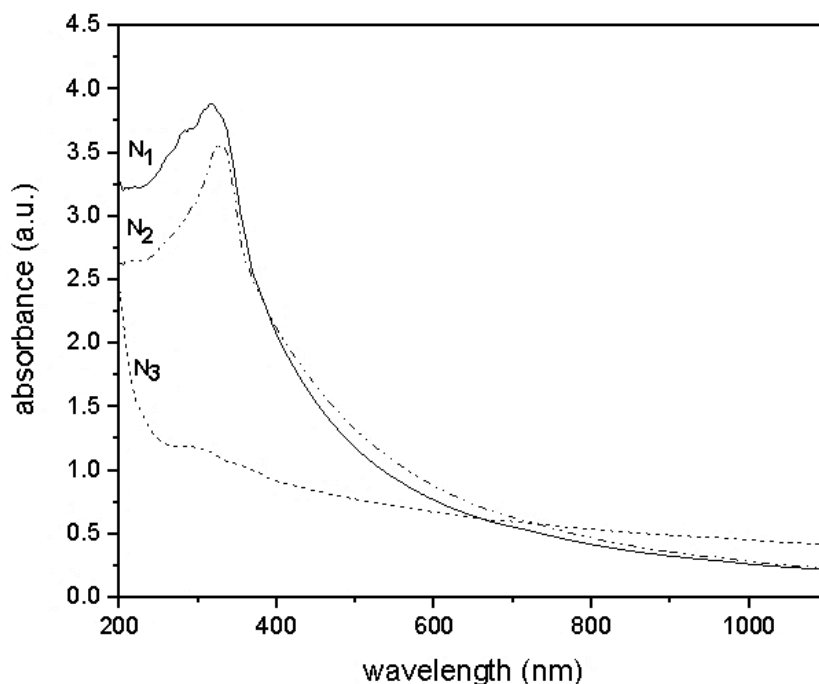




شکل ۳-۴: تصاویر FESEM نمونه‌های N₁ (الف و ب)، N₂ (ج و د)، N₃ (ه و ی)

۳-۲-۴ طیف‌های جذب ناحیه UV-Vis

برای مطالعه خواص نوری و محاسبه گاف نواری نمونه‌های پودری اکسید نیکل، پودرها در آب مقطر پراکنده شدند و طیف جذب آن‌ها در محدوده ۲۰۰-۱۱۰۰ نانومتر ثبت شد و در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. طیف جذب برای همه نمونه‌ها یک لبه جذب را در ناحیه فرابنفش را نشان می‌دهد که مربوط به ساختار مکعبی اکسید نیکل است و خلوص نمونه‌ها را تأیید می‌کند. جابجایی قله جذب تغییر گاف نواری نمونه‌ها را نشان می‌دهد [۴۸ و ۴۹].



شکل ۴-۴: طیف‌های جذب برحسب طول‌موج برای نمونه‌های بازیخت شده در دماهای مختلف

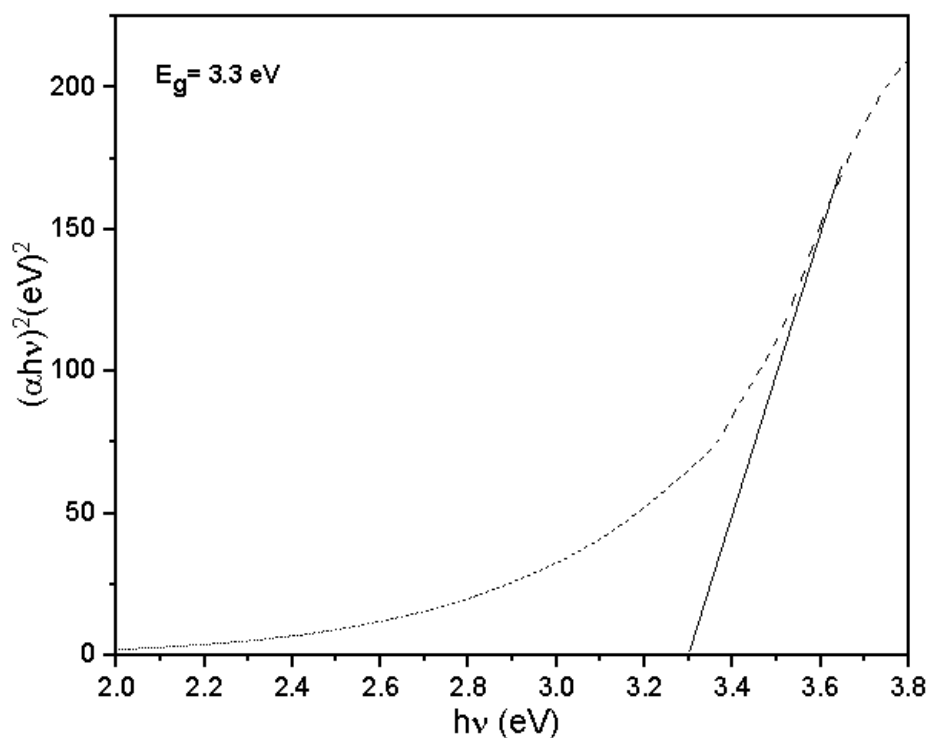
برای انرژی‌های فوتون در ناحیه مرئی، مقادیر جذب همه نمونه‌ها بسیار پایین است. با این حال، برای نمونه‌های N_1 و N_2 ، افزایش سریع جذب در ناحیه UV رخ می‌دهد. نمونه N_3 در ناحیه UV جذب زیادی را نشان نمی‌دهد. یکی از عوامل مؤثر بر جذب NiO درجه تناسب عنصری آن است. بلورهای خالص که دارای تناسب عنصری NiO می‌باشند، از جنبه نظری عایق هستند. با این حال، تهی‌جای Ni^{2+} به آسانی در NiO خالص ایجاد می‌شود که به طور قابل ملاحظه‌ای رسانایی الکتریکی آن را افزایش می‌دهد. اکسیژن اضافی نیز می‌تواند منجر به افزایش ضریب جذب در محدوده طول موج سبز شود که در نمونه‌های ما نیز مشاهده می‌شود.

شکل (۴-۵) رنگ نمونه‌ها را نشان می‌دهد: نمونه N_1 خاکستری تیره است در حالی که نمونه N_3 خاکستری مایل به سبز است. رنگ نمونه N_2 بین دو نمونه دیگر قرار دارد. رنگ نمونه‌ها می‌تواند تأیید کننده استوکیومتری ترکیب باشد. زیرا یک NiO تقریباً استوکیومتری به رنگ سبز ظاهر می‌شود، در حالی که NiO با اکسیژن اضافی تمایل دارد به رنگ سیاه ظاهر شود [۵۰].

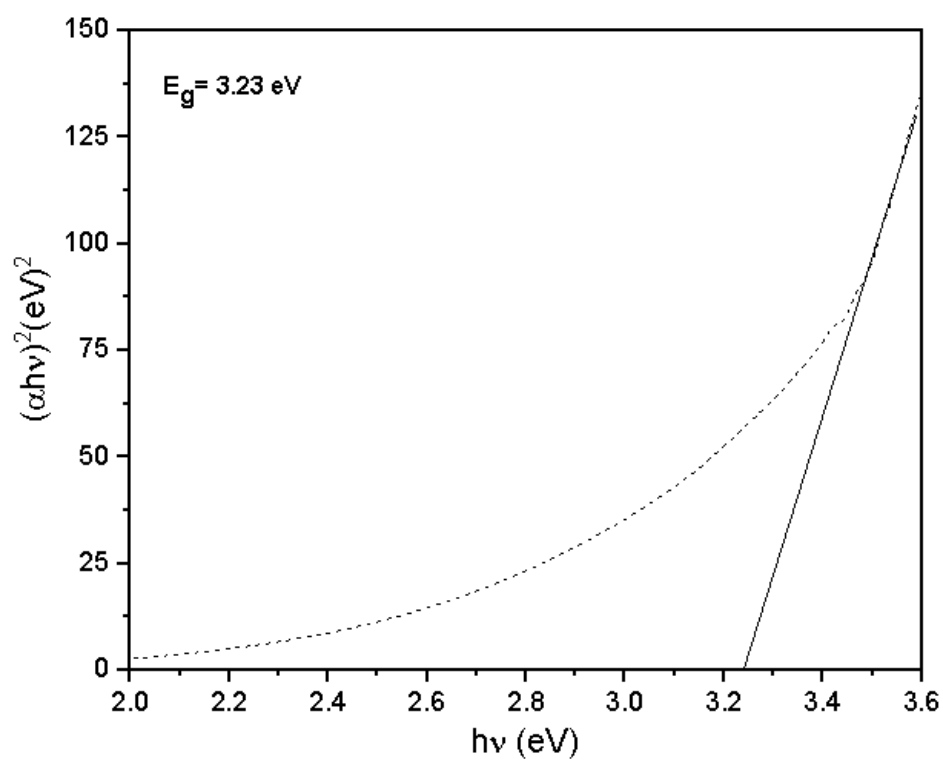


شکل ۴-۵: رنگ نمونه‌های باز پخت شده در دماهای مختلف بازپخت (الف) N_1 (ب) N_2 (ج) N_3

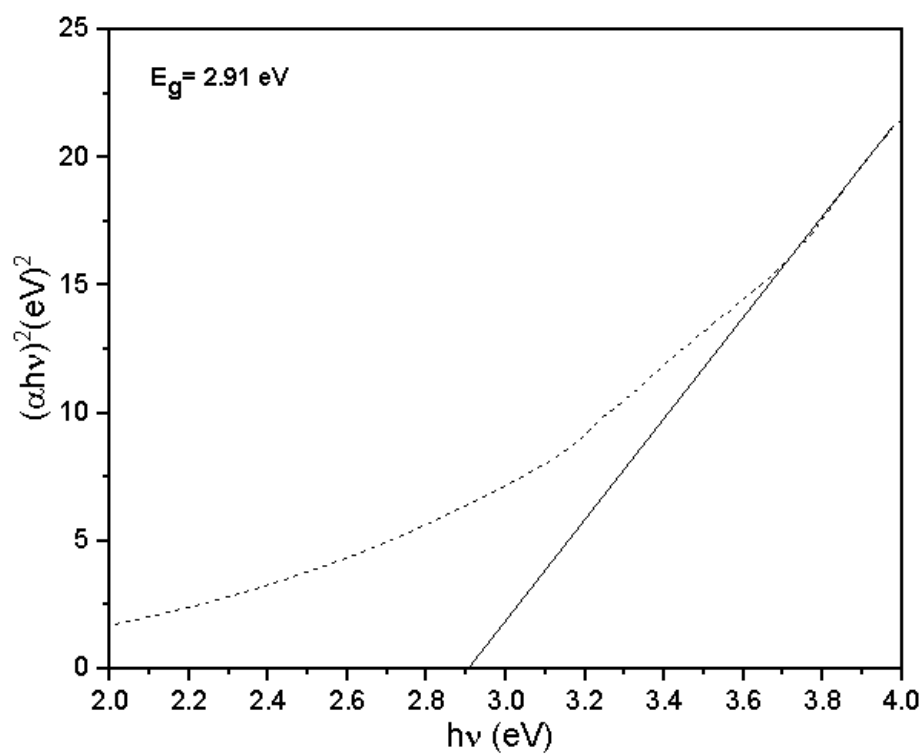
گاف نواری با استفاده از رابطه تاوک (رابطه ۳-۱۰) به دست آمد و در شکل‌های (۴-۶) تا (۴-۸) نشان داده شده است. مقادیر گاف به دست آمده در حدود ۳/۳۰، ۳/۲۳ و ۲/۷ الکترون‌ولت به ترتیب برای نمونه‌های N_1 ، N_2 و N_3 است که نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت، گاف نواری کاهش می‌یابد [۵۰].



شکل ۴-۶: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه N_1



شکل ۴-۷: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه N_2



شکل ۴-۸: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه N_3

گاف‌های نواری به‌دست‌آمده دارای E_g کوچک‌تر از نمونه حجمی ($3/6-4/3$ eV) هستند. اندازه ذرات و ریختار، ثابت شبکه، تبلور و میزان تناسب عنصری به تغییر گاف نواری کمک می‌کنند. نیم‌رساناهایی با مقیاس نانو به دلیل اثر محدودیت کوانتومی، جابجایی آبی^۱ را در طیف‌های خود نشان می‌دهند. از دیدگاه فیزیک حالت جامد، ساختار نواری تابعی از ابعاد شبکه است. افزایش پارامترهای شبکه یا حجم منجر به کوچک شدن گاف نواری می‌شود [۵۰].

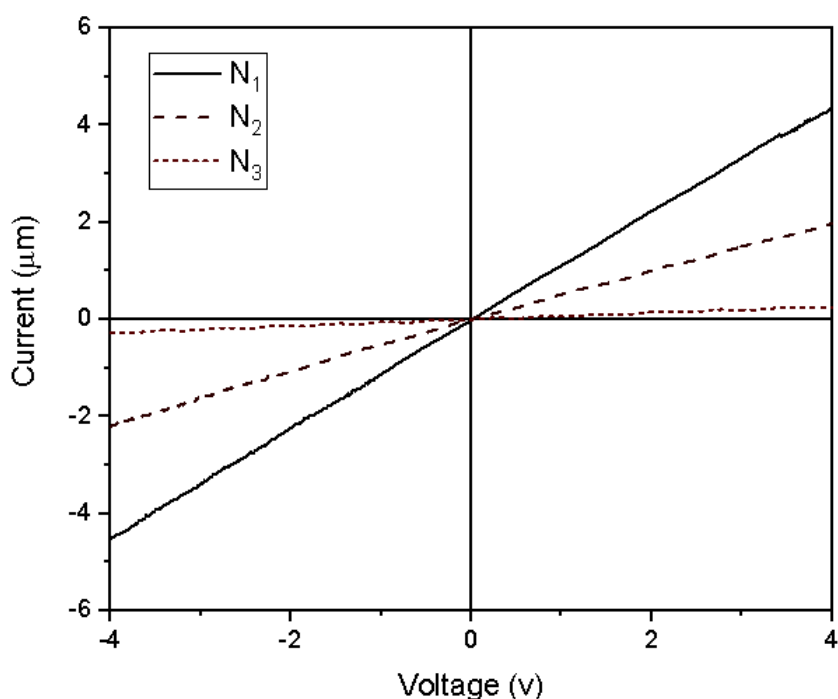
از طرفی کاهش گاف نواری با افزایش دمای بازپخت می‌تواند به دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها و کاهش جایگاه‌های نقص^۲ باشد. با افزایش دمای بازپخت، اندازه بلورک‌های اکسید نیکل افزایش می‌یابد که در نتیجه انرژی گاف نواری نمونه‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به اثر محدودیت کوانتومی، نمونه‌ها با اندازه بلورک‌هایی کوچک‌تر، انرژی گاف نواری بالاتری خواهد داشت. روند کاهشی گاف نواری با افزایش دمای بازپخت می‌تواند ناشی از بهبود کیفیت بلورینگی نمونه‌ها همان‌طور که توسط نتایج XRD و FE-SEM تأیید شدند، باشد [۵۱].

۴-۳ بررسی رفتار حسگری

برای بررسی تماس الکتریکی بین ماده و الکترودهای فلزی، ولتاژی از -4 تا $+4$ ولت به قطعه حسگر اعمال شد و نتایج حاصل در شکل (۹-۴) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود همه نمونه‌ها رفتار اهمی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند که برای خواص حسگری مهم است؛ زیرا پاسخ حسگر را زمانی که اتصال نیم رسانای فلزی دارای مقاومت ناچیز است می‌توان به حداکثر رساند [۵۲].

¹ Blue shift

² Defects sites



شکل ۴-۹: مشخصه‌های جریان ولتاژ نمونه‌های اکسید نیکل در شرایط دمای اتاق و عدم حضور نور

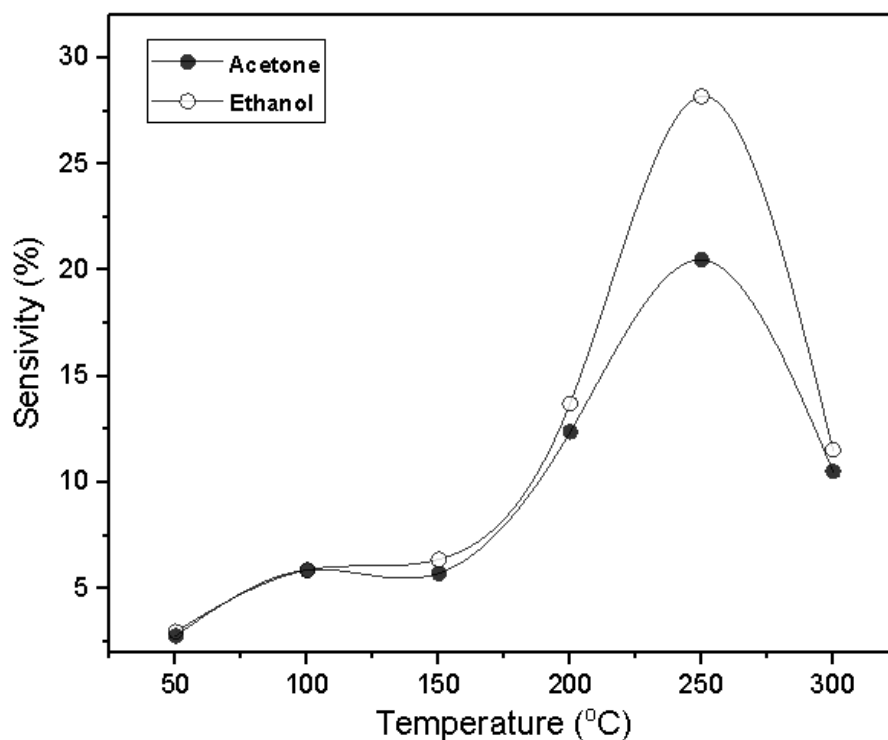
حسگر گاز نیم‌رسانای اکسید فلزی بر اساس تغییر مقاومت در حضور گازهای مختلف عمل می‌کند که به دلیل جذب و دفع مولکول‌های گاز در سطح اکسیدهای فلزی ایجاد می‌شود. عوامل زیادی مانند ریختار، اندازه بلورک و نقص‌های شبکه وجود دارد که بر خواص حسگر گاز اکسیدهای فلزی تأثیر می‌گذارد [۵۳].

پاسخ یک حسگر گاز نیم‌رسانای اکسید فلزی در حضور یک گاز معین به سرعت واکنش شیمیایی روی سطح دانه‌ها و سرعت نفوذ مولکول‌های گاز در آن سطح که فرآیندهای فعال‌سازی هستند، بستگی دارد و انرژی فعال‌سازی واکنش شیمیایی زیاد است. در دماهای پایین پاسخ حسگر توسط سرعت واکنش شیمیایی و در دماهای بالاتر با سرعت انتشار مولکول‌های گاز محدود می‌شود. در یک دمای میانی، مقادیر سرعت دو فرآیند برابر می‌شود و در آن نقطه پاسخ حسگر به حداکثر مقدار خود می‌رسد که این دما به عنوان دمای کار بهینه نام‌گذاری شده است. مشخص شده است که هرچه انرژی فعال‌سازی

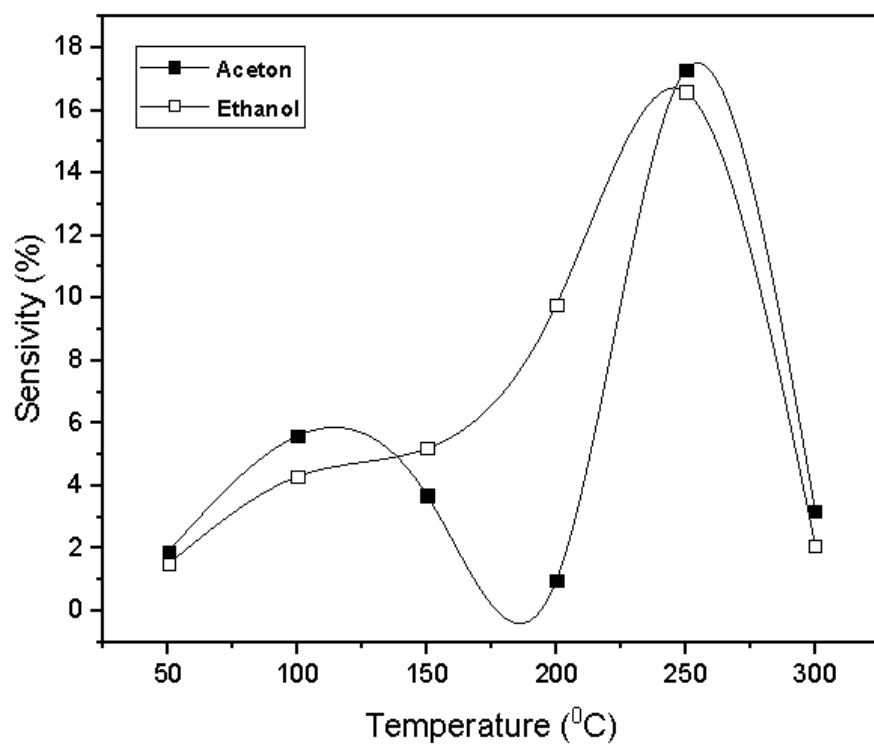
شیمیایی جذب کوچک‌تر و انرژی فعال‌سازی دفع بیشتر باشد، اثر حسگری گاز حسگرهای نوع جذب بیشتر است [۵۴].

پاسخ حسگرهای اکسید فلزی تا حد زیادی تحت تأثیر دمای کار آن است. در واقع، جذب گازها به طور مستقیم با دمای سطح کار لایه حسگر ارتباط دارد [۲].

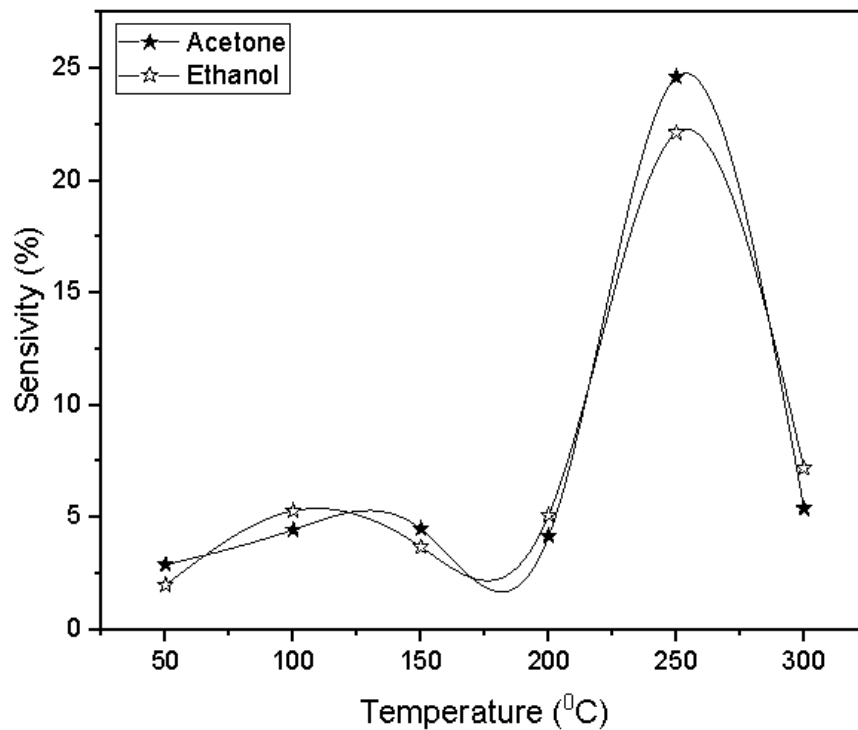
برای تعیین این دما، حساسیت هر یک از المان‌های حسگری در بازه دمایی 50°C تا 300°C (با تغییرات 50°C درجه‌ای دما) در حضور 1000 ppm گازهای اتانول و استون مورداندازه‌گیری قرار گرفت. حساسیت حسگرها با رابطه (۳-۱۱) محاسبه شدند و منحنی‌های آن برحسب دما در شکل‌های (۴-۱۰) تا (۴-۱۲) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۰: پاسخ نمونه N_1 برحسب دمای کار در حضور 1000 ppm بخارهای اتانول و استون



شکل ۴-۱۱: پاسخ نمونه N₂ بر حسب دمای کار در حضور ۱۰۰۰ ppm بخارهای اتانول و استون



شکل ۴-۱۲: پاسخ نمونه N₃ بر حسب دمای کار در حضور ۱۰۰۰ ppm بخارهای اتانول و استون

همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌شود حساسیت در همه نمونه‌ها ابتدا با بالا رفتن دما، افزایش می‌یابد و در دمای معینی به بیشینه مقدار خود می‌رسد و دوباره در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به انرژی فعال‌سازی واکنش و چگونگی جذب گونه‌های اکسیژن نسبت داد.

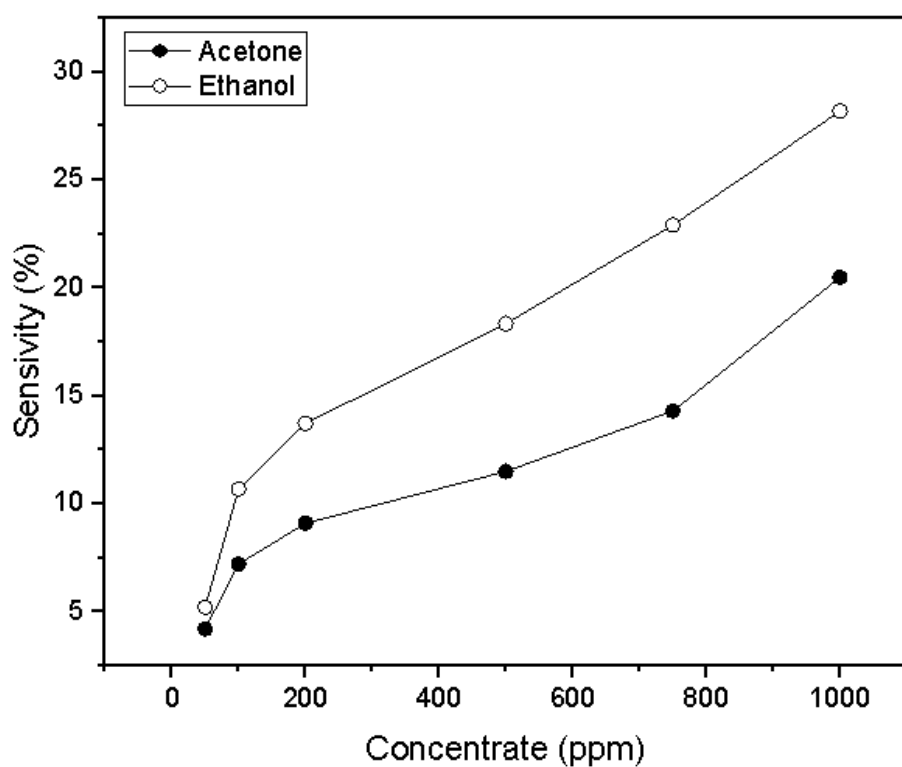
بررسی شکل‌های (۴-۱۰) تا (۴-۱۲) نشان می‌دهد که بهترین گستره دمای کار بهینه برای هر سه نمونه در حدود دمای 250°C است (البته برای نمونه N_2 حدود در حضور گاز اتانول 230°C است). در دماهای بالا جذب اکسیژن به‌صورت ناپایدار صورت گرفته و در نتیجه منجر به کاهش گونه‌های اکسیژن جذب سطحی شده می‌شود و سرانجام حساسیت حسگر کاهش می‌یابد. مقادیر دمای کار و بیشینه حساسیت در حضور 1000 ppm از گازهای اتانول و استون در جدول (۴-۲) آورده شده است. همه نمونه‌ها حساسیت نسبتاً خوبی در حضور 1000 ppm از هر دو گاز از خود نشان می‌دهند.

جدول ۴-۲: مقادیر دمای کار بهینه و بیشینه حساسیت نمونه‌های اکسید نیکل بازپخت شده در دماهای مختلف در

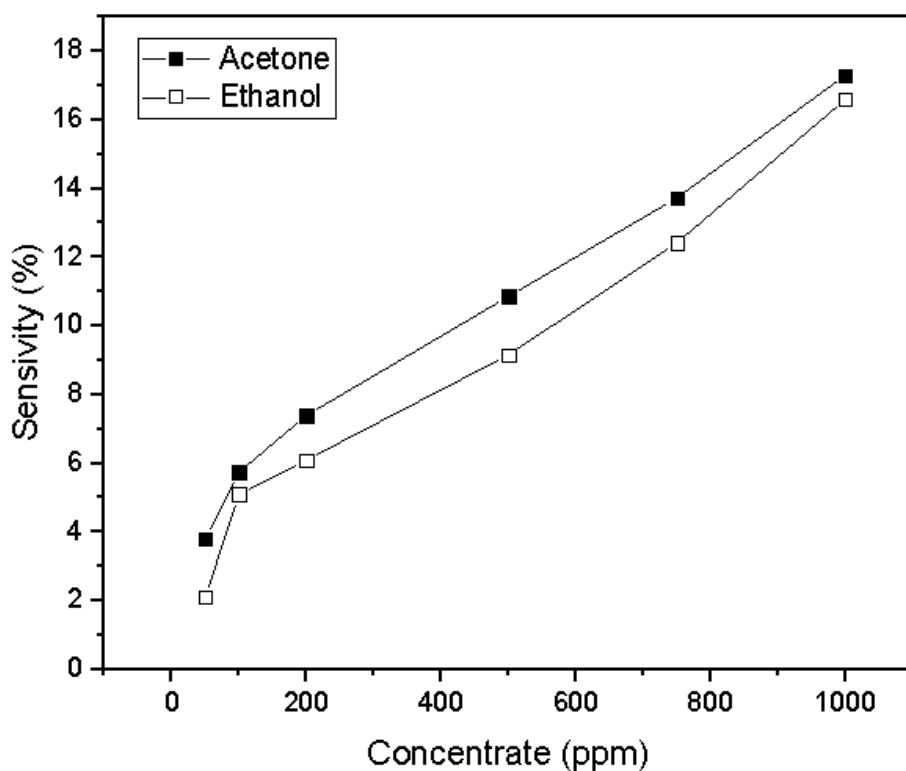
حضور 1000 ppm از گازهای اتانول و استون

نمونه	N_1	N_2	N_3
دمای کار در حضور اتانول ($^{\circ}\text{C}$)	۲۵۰	۲۳۰	۲۵۰
بیشینه حساسیت در حضور اتانول (%)	۲۸/۲۰	۱۶/۶۰	۲۲/۱۴
دمای کار در حضور استون ($^{\circ}\text{C}$)	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰
بیشینه حساسیت در حضور استون (%)	۲۰/۵۰	۱۷/۳۰	۲۴/۶۱

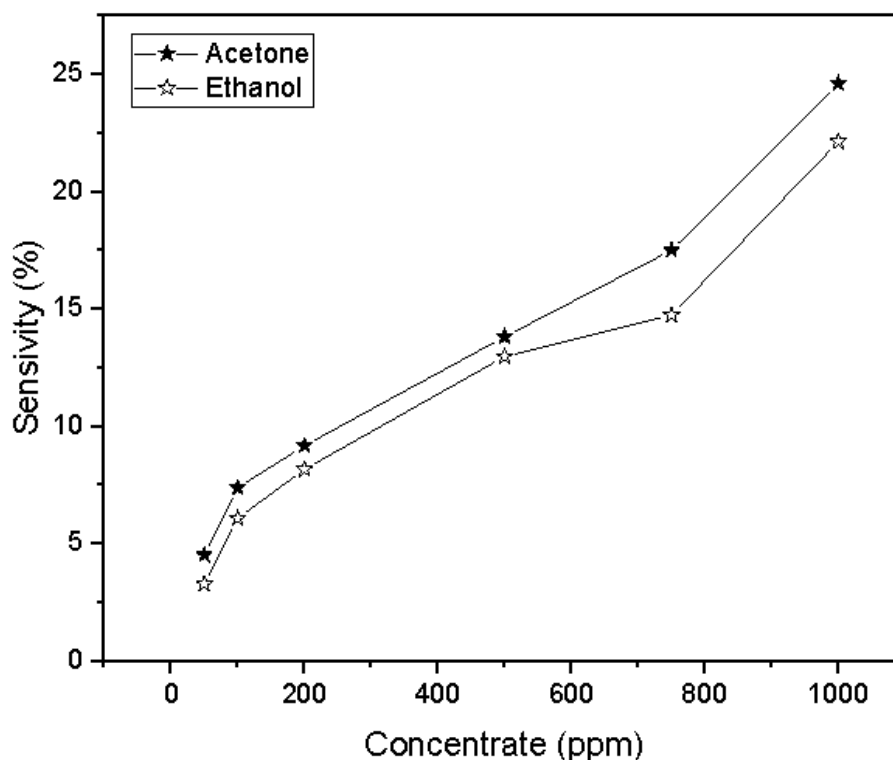
در ادامه پاسخ نمونه‌ها در حضور غلظت‌های مختلفی از گازهای اتانول و استون (ppm ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰ تا (۴-۱۳) تا (۴-۱۵) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۳: پاسخ نمونه N_1 برحسب غلظت‌های مختلف گاز در دمای کار بهینه (25°C)



شکل ۴-۱۴: پاسخ نمونه N_2 برحسب غلظت‌های مختلف گاز در دمای کار بهینه



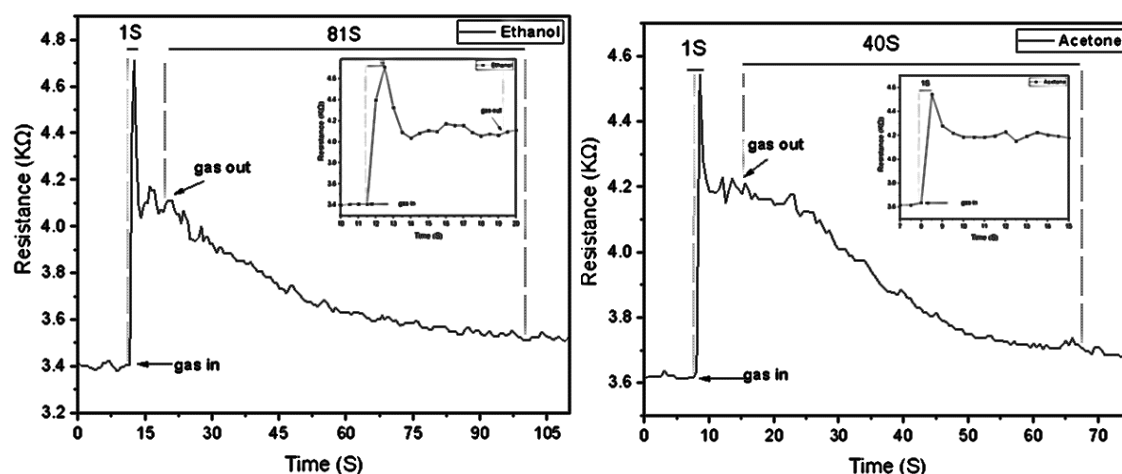
شکل ۴-۱۵: پاسخ نمونه N_3 بر حسب غلظت‌های مختلف گاز در دمای کار بهینه ($250^{\circ}C$)

همان‌طور که در نمودارها مشاهده می‌شود؛ حساسیت حسگر به طور مداوم با افزایش غلظت گاز افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل حضور گاز بیشتر و تماس با سطح نمونه باشد. همچنین پاسخ حسگر با افزایش غلظت گاز، با شیب (حساسیت) که به آرامی در غلظت‌های بالا کاهش می‌یابد، بهبود می‌یابد که نشان‌دهنده شروع اشباع است.

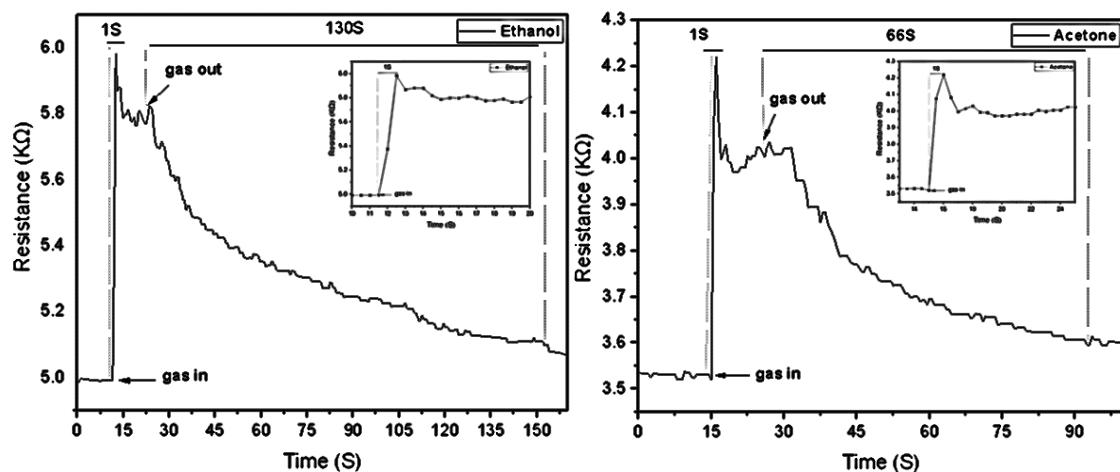
نتایج نشان می‌دهند که دمای کار بهینه و غلظت گاز بر پاسخ حسگر تأثیر می‌گذارد. علاوه بر این، مشخص شد که پاسخ حسگری نمونه N_1 در مقایسه با حسگرهای N_2 و N_3 ، پاسخ بهتری در دمای کار بهینه نشان می‌دهد. این نتایج را می‌توان با تفاوت در اندازه دانه و مورفولوژی NiO مرتبط دانست. حسگر N_2 به دلیل حضور نانو میله‌ها و نیز نانو ذرات کروی با اندازه دانه کوچک دارای نسبت سطح به حجم نسبتاً بزرگی است که مکان‌های جذب کافی را برای همه مولکول‌های درگیر در فضای کوچک فراهم می‌کند. علاوه بر این، حسگر NiO مبتنی بر نانو ساختارهای یک‌بعدی شبه میله مانند (نمونه

N_3 می‌تواند فرآیند انتقال بار را در یک جهت از نانو ساختارها تسهیل کند. این عوامل افزایش پاسخ حسگر را تقویت می‌کند [۵۵].

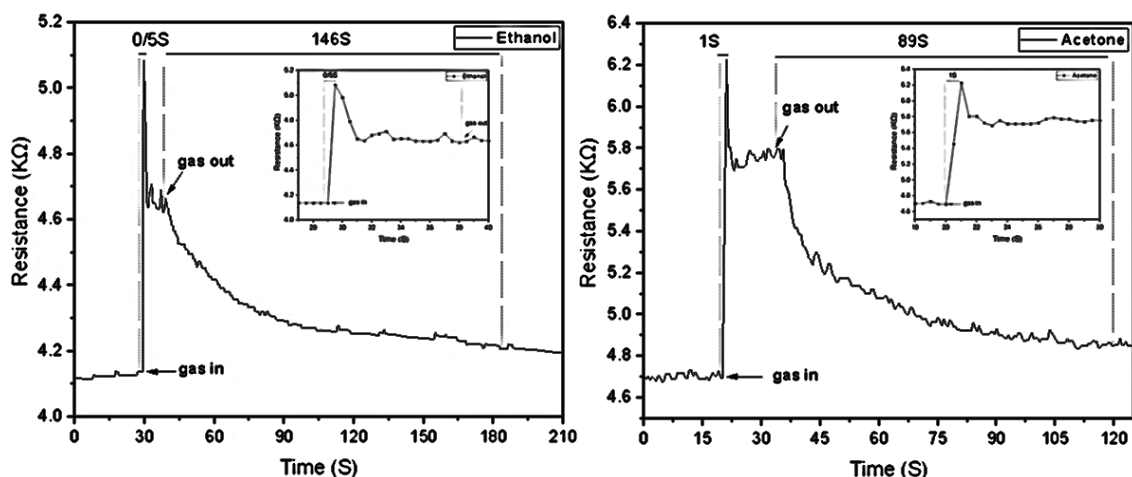
زمان پاسخ و بازیابی به ترتیب به‌عنوان زمان موردنیاز برای رسیدن به ۹۰ درصد از سطح سیگنال نهایی و زمان بازگشت به ۱۰ درصد مقدار اولیه تعریف می‌شوند که از ویژگی‌های مهم حسگر گاز هستند. در شکل‌های (۴-۱۶) تا (۴-۱۸) مشخصه‌های زمان پاسخ-بازیابی نمونه‌ها برحسب مقاومت در حضور 1000 ppm بخار اتانول و استون در دمای کار بهینه مربوطه رسم شده است. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در جدول (۴-۳) گزارش شده است.



شکل ۴-۱۶: مشخصه‌های زمان پاسخ-بازیابی نمونه N_1 در حضور 1000 ppm گازهای اتانول و استون (تصاویر ضمیمه جهت وضوح بیشتر زمان‌های پاسخ رسم شده‌اند).



شکل ۴-۱۷: مشخصه‌های زمان پاسخ-بازیابی نمونه N_2 در حضور گازهای اتانول و استون (تصاویر ضمیمه جهت وضوح بیشتر زمان‌های پاسخ رسم شده‌اند).



شکل ۴-۱۸: مشخصه‌های زمان پاسخ-بازیابی نمونه N_3 در حضور گازهای اتانول و استون (تصاویر ضمیمه جهت وضوح بیشتر زمان‌های پاسخ رسم شده‌اند).

نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که در حضور گازهای کاهنده اتانول و استون مقاومت نمونه‌ها افزایش یافته است که این نشان‌دهنده مثبت بودن حامل‌های اکثریت و ویژگی نیم رسانای نوع p می‌باشد.

جدول ۳-۴: مقادیر زمان پاسخ و زمان بازیابی در حضور 1000 ppm از بخارهای اتانول و استون برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف در دمای کار بهینه

نمونه	دمای کار در حضور اتانول (°C)	زمان پاسخ در حضور اتانول (S)	زمان بازیابی در حضور اتانول (S)	دمای کار در حضور استون (°C)	زمان پاسخ در حضور استون (S)	زمان بازیابی در حضور استون (S)
N ₁	۲۵۰	۱	۸۱	۲۵۰	۱	۴۰
N ₂	۲۳۰	۱	۱۳۰	۲۵۰	۱	۶۶
N ₃	۲۵۰	۰/۵	۱۴۶	۲۵۰	۱	۸۹

همان‌طور که در جدول (۳-۴) مشاهده می‌شود، زمان پاسخ بسیار کوتاه‌تر از زمان بازیابی است. این نشان می‌دهد که نفوذ گازهای اتانول و استون به سطح حسگر و واکنش آن با اکسیژن سطحی با بار منفی (O^{2-}) در طی فرایند حسگری گاز سریع‌تر از واکنش‌های سطحی پیایی مانند جذب، تجزیه و یونیزاسیون اکسیژن در طول واکنش بازیابی است.

زمان بازیابی در حضور استون کمتر از اتانول است که این می‌تواند به دلیل سرعت دفع بیشتر استون در مقایسه با اتانول باشد. همچنین با افزایش دمای بازپخت، زمان بازیابی نیز افزایش می‌یابد که ممکن است به دلیل افزایش افزایش سطح و سرعت پایین خروج آن‌ها مربوط باشد.

۴-۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق ابتدا به بررسی خواص ساختاری، ریخت‌شناسی سطح و اپتیکی نمونه‌های اکسید نیکل پرداخته شد و سپس خواص حسگری آن در حضور گازهای استون و اتانول مورد مطالعه قرار گرفت. نانو ساختارهای اکسید نیکل با روش گرمایی تهیه شدند و در دماهای مختلف 500°C ، 600°C و 700°C به مدت دو ساعت بازپخت شدند. نتایج اندازه‌گیری‌های XRD تشکیل ساختار مکعبی اکسید نیکل بدون هیچ‌گونه ناخالصی را نشان دادند. به طور کلی با افزایش دمای بازپخت، شاهد افزایش اندازه بلورک‌ها بودیم که افزایش بلورینگی را به دنبال داشت و با تصاویر به‌دست‌آمده از FESEM مطابقت داشت و نانو ذرات در دمای 500°C به نانو میله‌هایی در دمای 700°C تبدیل شدند. شدت قله طیف جذب در اندازه‌گیری‌های UV-Vis با افزایش دمای بازپخت کمتر شد و گاف نواری نیز کاهش یافت. کارایی حسگری همه نمونه‌ها در حضور گازهای اتانول و استون به‌صورت تابعی از دما و غلظت گاز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که نمونه‌های بازپخت شده در دمای 500°C و 700°C به ترتیب حساسیت بهتری در حضور گازهای اتانول و استون از خود نشان می‌دهند. این نتایج به‌وضوح نشان می‌دهد که حسگرهای ساخته شده با استفاده از پودرهای NiO با اشکال و اندازه‌های مختلف تأثیر زیادی بر خواص حسگر گاز حسگرهای NiO دارند.

۴-۵ پیشنهادات

با توجه به نتایج این مطالعه، مطالعات آتی زیر پیشنهاد می‌شود:

۱. مطالعه اثر آلاینده‌ها بر خواص فیزیکی NiO.
۲. تهیه لایه‌های نازک NiO با روش دیگری مانند رسوب شیمیایی و سل ژل و بررسی دماهای بازپخت مختلف.
۳. مطالعه ویژگی‌های جریان-ولتاژ (I-V) به عنوان تابعی از دما.
۴. مطالعه کاربرد دیگری از نمونه‌های تهیه شده در اتصال p-n، خواص فتوکاتالیستی و آنتی باکتریال و غیره.
۵. مطالعه خواص مغناطیسی لایه‌های نازک NiO.

1. Diao, C.C., Huang, C.Y., Yang, C.F. and Wu, C.C., (2020). Morphological, optical, and electrical properties of p-type nickel oxide thin films by nonvacuum deposition. *Nanomaterials*, 10(4), p.636.
2. Ghougali, M., (2019). *Elaboration and characterization of nanostructuring NiO thin films for gas sensing applications* (Doctoral dissertation, University of Mohamed Khider, BISKRA).
3. Saraç, B.E., (2017). *Structural and optoelectronic properties of sol-gel derived nickel oxide thin films* (Master's thesis).
4. Desai, J.D., Min, S.K., Jung, K.D. and Joo, O.S., (2006). Spray pyrolytic synthesis of large area NiOx thin films from aqueous nickel acetate solutions. *Applied Surface Science*, 253(4), pp.1781-1786.
5. Keem, J.E. and Honig, J.M., (1978). Selected electrical and thermal properties of undoped nickel oxide.
6. Makhlouf, S.A., (2008). Electrical properties of NiO films obtained by high-temperature oxidation of nickel. *Thin Solid Films*, 516(10), pp.3112-3116.
7. Anandan, B. and Rajendran, V., (2011). Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14(1), pp.43-47.
8. Han, D.Y., Yang, H.Y., Shen, C.B., Zhou, X. and Wang, F.H., (2004). Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion. *Powder Technology*, 147(1-3), pp.113-116.
9. Sato, H., Minami, T., Takata, S. and Yamada, T., (1993). Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin solid films*, 236(1-2), pp.27-31.
10. Tiwari, S. and K.J.T.S.F. Rajeev, (2006). Magnetic properties of NiO nanoparticles. *505*(1-2): p. 113-117.
11. Zhan, Y., Zheng, C., Liu, Y. and Wang, G., (2003). Synthesis of NiO nanowires by an oxidation route. *Materials Letters*, 57(21), pp.3265-3268.
12. Zhang, F., Wang, X., Zhang, X., Turxun, M., Yu, H. and Zhao, J., (2014). The catalytic activity of NiO for N₂O decomposition doubly promoted by barium and cerium. *Chemical Engineering Journal*, 256, pp.365-371.
13. Boukhachem, A., Boughalmi, R., Karyaoui, M., Mhamdi, A., Chtourou, R., Boubaker, K. and Amlouk, M., (2014). Study of substrate temperature effects on structural, optical, mechanical and opto-thermal properties of NiO sprayed semiconductor thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 188, pp.72-77.
14. Dalvand, H., Khayati, G.R., Darezereshki, E. and Irannejad, A., (2014). A facile fabrication of NiO nanoparticles from spent Ni–Cd batteries. *Materials Letters*, 130, pp.54-56.
15. Liu, S.S., Koyama, M., Toh, S. and Matsumura, S., (2014). Microstructure evolution of NiO–YSZ cermet during sintering. *Solid State Ionics*, 262, pp.460-464.
16. Nadeem, K., Naeem, F., Mumtaz, M., Naeem, S., Jabbar, A., Qasim, I. and Khan, N.A., (2014). Synthesis and characterization of core–shell Ni/NiO nanoparticles/CuTi-1223 superconductor composites. *Ceramics International*, 40(9), pp.13819-13825.
17. Fouladgar, M., Karimi-Maleh, H. and Gupta, V.K., (2015). Highly sensitive voltammetric sensor based on NiO nanoparticle room temperature ionic liquid

- modified carbon paste electrode for levodopa analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 208, pp.78-83.
18. Hu, L., Qu, B., Chen, L. and Li, Q., (2013). Low-temperature preparation of ultrathin nanoflakes assembled tremella-like NiO hierarchical nanostructures for high-performance lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 108, pp.92-95.
 19. Mokoena, T.P., Swart, H.C. and Motaung, D.E., (2019). A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives. *Journal of Alloys and Compounds*, 805, pp.267-294.
 20. Shamim, A., Ahmad, Z., Mahmood, S., Ali, U., Mahmood, T. and Ahmad, Z., (2019). Synthesis of nickel nanoparticles by sol-gel method and their characterization.
 21. Sheena, P.A., Hitha, H., Sreedevi, A. and Varghese, T., (2020). Influence of finite size and surface effects on the structural, electrical and magnetic properties of nanostructured nickel oxide. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(7), pp.5769-5778.
 22. Santhoshkumar, A., Kavitha, H.P. and Suresh, R., (2016). Hydrothermal synthesis, characterization and antibacterial activity of NiO nanoparticles. *Journal of Advanced Chemical Sciences*, pp.230-232.
 23. Nguyen, K., Hoa, N.D., Hung, C.M., Le, D.T.T., Van Duy, N. and Van Hieu, N., (2018). A comparative study on the electrochemical properties of nanoporous nickel oxide nanowires and nanosheets prepared by a hydrothermal method. *RSC advances*, 8(35), pp.19449-19455.
 24. Arunodaya, J. and Sahoo, T., (2019). Effect of Li doping on conductivity and band gap of nickel oxide thin film deposited by spin coating technique. *Materials Research Express*, 7(1), p.016405.
 25. Lee, J.H., (2009). Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140(1), pp.319-336.
 26. Liu, M., (2010). Synthesis of ZnO nanowires and applications as gas sensors (Doctoral dissertation).
 27. Hooker, S.A., (2002), October. Nanotechnology advantages applied to gas sensor development. In *The nanoparticles (2002) conference proceedings* (pp. 1-7). Business Communications Co., Inc..
 28. Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D. and Ning, H., (2012). A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12(7), pp.9635-9665.
 29. Dey, A., (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 229, pp.206-217.
 30. Comini, E., (2006). Metal oxide nano-crystals for gas sensing. *Analytica chimica acta*, 568(1-2), pp.28-40.
 31. Dhahri, R., Hjiri, M., El Mir, L., Bonavita, A., Iannazzo, D., Latino, M., ... & Neri, G. (2016). Gas sensing properties of Al-doped ZnO for UV-activated CO detection. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(13), 135502.
 32. Fan, S.W., Srivastava, A.K. and Dravid, V.P., (2009). UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO. *Applied Physics Letters*, 95(14), p.142106.
 33. FAL, H. N., & Farzaneh, F. (2006). Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (Wurtzite) structure in water using microwave irradiation.
 34. Hao, P., Qiu, G., Song, P., Yang, Z. and Wang, Q., (2020). Construction of porous LaFeO₃ microspheres decorated with NiO nanosheets for high response ethanol gas sensors. *Applied Surface Science*, 515, p.146025.

35. Zhang, H., Chen, W.G., Li, Y.Q., Jin, L.F., Cui, F. and Song, Z.H., (2018). 3D Flower-like NiO hierarchical structures assembled with size-controllable 1D blocking units: gas sensing performances towards acetylene. *Frontiers in chemistry*, 6, p.472.
36. Yuan, Z., C. Yang, and F.J.C. (2021). Meng, Strategies for Improving the Sensing Performance of Semiconductor Gas Sensors for High-Performance Formaldehyde Detection: A Review. 9(7): p. 179.
37. Nakate, U.T., Ahmad, R., Patil, P., Yu, Y.T. and Hahn, Y.B., (2020). Ultra thin NiO nanosheets for high performance hydrogen gas sensor device. *Applied Surface Science*, 506, p.144971.
38. Tonzzer, M., Dang, L.T., Tran, H.Q. and Iannotta, S., (2018). Multiselective visual gas sensor using nickel oxide nanowires as chemiresistor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, pp.2785-2793.
39. Arif, M., Sanger, A. and Singh, A., (2018). Highly Sensitive NiO Nanoparticle based Chlorine Gas Sensor. *Journal of Electronic Materials*, 47(7).
40. Zhou, Q., Lu, Z., Wei, Z., Xu, L., Gui, Y. and Chen, W., (2018). Hydrothermal synthesis of hierarchical ultrathin NiO nanoflakes for high-performance CH₄ sensing. *Frontiers in chemistry*, 6, p.194.
41. Zhang, Y. and W.J.M.L. Zeng, (2017). New insight into gas sensing performance of nanoneedle-assembled and nanosheet-assembled hierarchical NiO nanoflowers. . 194p. 217-219.
42. Wang, Q., Bai, J., Hu, Q., Hao, J., Cheng, X., Li, J., Xie, E., Wang, Y. and Pan, X., (2020). W-doped NiO as a material for selective resistive ethanol sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 308, p.127668.
43. Baig, N., Kammakam, I. and Falath, W., (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), pp.1821-1871.
44. Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E. and Martins, R., (2019). Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. *Metal Oxide Nanostructures*, pp.21-57.
45. Himabindu, B., Devi, N.L. and Kanth, B.R., (2021). Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson-Hall models; A review. *Materials Today: Proceedings*, 47, pp.4891-4896.
46. Nasser Saad Al-Din, N.A.A.-H., September (2020). Study of Optical and Electrical Properties of NiO Nanostructure Thin Film, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*.
47. ai Hu, Z., Xu, T., jiang Liú, R. and lin Li, H., (2004). Template preparation of high-density, and large-area Ag nanowire array by acetaldehyde reduction. *Materials Science and Engineering: A*, 371(1-2), pp.236-240.
48. Nakate, U.T., Lee, G.H., Ahmad, R., Patil, P., Bhopate, D.P., Hahn, Y.B., Yu, Y.T. and Suh, E.K., (2018). Hydrothermal synthesis of p-type nanocrystalline NiO nanoplates for high response and low concentration hydrogen gas sensor application. *Ceramics International*, 44(13), pp.15721-15729.
49. Zhou, Q., Umar, A., Amine, A., Xu, L., Gui, Y., Ibrahim, A.A., Kumar, R. and Baskoutas, S., (2018). Fabrication and characterization of highly sensitive and selective sensors based on porous NiO nanodisks. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, pp.604-615.

50. Yazdani, A., Zafarkish, H. and Rahimi, K., (2018). The variation of Eg-shape dependence of NiO nanoparticles by the variation of annealing temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74, pp.225-231.
51. Aswathy, N.R., Varghese, J. and Vinodkumar, R., (2020). Effect of annealing temperature on the structural, optical, magnetic and electrochemical properties of NiO thin films prepared by sol–gel spin coating. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(19), pp.16634-16648.
52. Dang, T.T.L., Tonezzer, M. and Nguyen, V.H., (2015). Hydrothermal growth and hydrogen selective sensing of nickel oxide nanowires. *Journal of nanomaterials*, 2015.
53. Gupta, P., Kumar, K., Pandey, N.K., Yadav, B.C. and Saeed, S.H., (2021). Effect of annealing temperature on a highly sensitive nickel oxide-based LPG sensor operated at room temperature. *Applied Physics A*, 127(4), pp.1-15.
54. Khatibani, A.B., Abbasi, M. and Rozati, S.M., (2016). Peculiarities of Deposition Times on Gas Sensing Behaviour of Vanadium Oxide Thin Films. *Acta Physica Polonica, A*, 129(6).
55. Kaowphong, S., Chachvalvutikul, A., Hongsith, N., Ren, J. and Prasatkhetragarn, A., (2021). Synthesis of NiO Nanostructures by Sonocatalyzed Microwave Irradiation Technique and Their Acetone Sensing Properties. *Integrated Ferroelectrics*, 214(1), pp.205-216.

Abstract

.....

In this thesis, nickel oxide nanostructures with different annealing temperatures were prepared by hydrothermal method and then their structural, optical properties as well as their sensing efficiency in the presence of ethanol and acetone gases were investigated. In order to investigate the structural properties of the samples, X-ray diffraction (XRD) measurements and Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) were used. The XRD spectra of the samples confirmed the formation of the cubic structure of nickel oxide. The results obtained from these spectra showed that the crystallite sizes increase with increasing the annealing temperature. The value of the crystallite sizes obtained from the Debay Scherer relation are in the range of 36-45 nm. Also, FESEM images of the samples demonstrated the accumulation of nanoparticles and formation of rod-shape particles due to increase in annealing temperature. The study of the optical properties of the samples using an UV-VIS spectroscope showed that the band gap of the samples decrease with increasing the annealing temperature. The results of sensor performance of the samples revealed that the samples annealed at 500 ° C and 700 ° C at 250 ° C operating temperatur showed better sensitivity in the presence of ethanol (28.20%) and acetone (24.61%), respectively.

Keywords (5 to 7 keywords): Nickel oxide, annealing, optical property, gas sensing property



Shahrood University of
Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Solid State of Physics

Growth and Characterization of NiO Nanostructures for Gas Sensor Application.

By:

Azam sharifzadeh

Supervisor:

Dr. Mohammad Ebrahim GHazi

Dr. Morteza Izadifard

February ,2022