

# مطالعه‌ی اثر رطوبت بر خصوصیات حسگری گاز دی‌اکسید کربن نانوسیم‌های اکسید روی حمایت شده بوسیله‌ی شبکه‌ی پلی‌وینیل الکل در دمای اتاق

محمد مهدی شکروی<sup>۱</sup>      شهروز نصیریان<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی برق- دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر- دانشگاه علوم و فنون مازندران- مازندران- ایران

[Mehdi.stwo@gmail.com](mailto:Mehdi.stwo@gmail.com)

۲- استادیار- گروه علوم پایه- دانشگاه علوم و فنون مازندران- مازندران- ایران

[shahruzNasirian@gmail.com](mailto:shahruzNasirian@gmail.com)

**چکیده:** در این پژوهش، نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) به روش ارزان قیمت هیدروترمال سنتز گردیدند. نانوساختارهای ZnO رشد یافته، توزیع پراکنده با ریخت نانو سیم و سطح ویژه حدود  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$  داشته که در ساختار کریستالی وورتزیت شش گوشه‌ی کریستاله شده است. شبکه‌ی نانوسیم‌های ZnO/پلی‌وینیل‌الکل (ZP) بر روی بستر اپکسی گلس با الکترودهای دندان‌شانه-ای لایه نشانی شد و بعنوان حسگر حالت جامد گاز دی‌اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ ) در شرایط محیطی استفاده گردید. خصوصیات حسگری گاز در حسگر ZP تحت حجم‌های مختلف  $\text{CO}_2$  (۰/۳۷٪ الی ۰/۱۵٪ درصد حجمی) و نیز درصد رطوبت‌های متفاوت در دمای اتاق، بررسی گردید. بالاترین پاسخ و پایین ترین زمان پاسخ ۲/۲ و ۵۸/۵ ثانیه به ترتیب در ۳۰٪ و ۹۰٪ رطوبت نسبی محیطی و ۰/۱۵٪ درصد حجمی  $\text{CO}_2$  بدست آمده است. ارزیابی اثر رطوبت نسبی روی پاسخ حسگر نشان داد که پاسخ حسگر ZP با افزایش رطوبت نسبی در دمای اتاق کاهش می‌یابد. همچنین بررسی عملکرد گزینشی حسگر به اجزای گازی موجود در هوا، نشان داده حسگر تولیدی انتخاب پذیری مناسبی به حضور گاز  $\text{CO}_2$  نسبت به سایر گازها دارد.

**کلمات کلیدی:** نانوسیم یک بعدی، اکسید روی، پلی وینیل الکل، حسگر گاز، گاز دی‌اکسید کربن، رطوبت، دمای اتاق

تاریخ ارسال مقاله: ۱۳۹۷/۰۶/۱۲

تاریخ پذیرش مشروط مقاله: ۱۳۹۷/۰۹/۰۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۱۰/۱۲

نام نویسنده‌ی مسئول: شهروز نصیریان

نشانی نویسنده‌ی مسئول: ایران - مازندران - بابل - خیابان شیخ طبرسی - خیابان سرداران ۱۲ - دانشگاه علوم و فنون مازندران - صندوق

پستی ۷۳۴- دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر - گروه مهندسی برق

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر تلاش بسیاری برای کاهش گرمایش جهانی و جلوگیری از تغییرات آب و هوایی نامتوازن وابسته به آن صورت گرفته است. نمونه‌ای از این کوشش‌ها، نظارت و کنترل انتشار گاز دی اکسید کربن ( $CO_2$ ) تولید شده توسط وسایل نقلیه موتوری، صنایع مختلف و سایر منابع آلاینده است [۱]. اگرچه  $CO_2$  یک عامل اساسی در فتوسنتز گیاهان و چرخه‌ی حیات موجودات زنده می‌باشد ولی این گاز بی رنگ و بی بو، سمی است و انتشار بیش از حد مجاز آن، موجب به خطر افتادن سلامتی انسان و نیز گرمایش زمین می‌شود [۲]. بنابراین، تشخیص و کنترل غلظت  $CO_2$  در محیط توسط حسگرهای گاز کارآمد، قابل اطمینان و حساس ضروری است [۳].

تاکنون حسگرهای حالت جامد  $CO_2$  که کارکرد آنها بر پایه‌ی تغییرات الکتریکی حسگر وقتی در معرض گاز قرار می‌گیرد، است کارآمدترین نمونه‌های استفاده شده در مصارف صنعتی، تجاری و روزانه می‌باشند [۳-۴]. در میان این حسگرهای حالت جامد، حسگرهای بر پایه‌ی اکسیدهای فلزی نیمه رسانا مانند  $TiO_2$ ،  $SnO_2$  و  $ZnO$  و به دلایل پایداری ترمودینامیکی مناسب، هزینه تولید پایین و پاسخ‌های الکتریکی مناسب به حضور عوامل آلاینده‌ی گازی مانند  $CO_2$  توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۵]. یکی از این اکسیدهای فلزی نیمه رسانا که بدلائل پایداری الکتروشیمیایی بالا، غیر سمی بودن، ناخالص پذیری و واکنش پذیری به گازهای مختلف، برای استفاده در حسگرهای  $CO_2$  مورد توجه قرار گرفته است، اکسید روی ( $ZnO$ ) می‌باشد [۶].  $ZnO$  یک نیمه هادی از نوع منفی (n-type) با گاف انرژی  $3.4$  eV، انرژی اتصال اکسیژنی بزرگ  $60$  meV و ثابت دی الکتریک متوسط است که معمولاً در ساختار بلوری وورتزیت (wurtzite) شش گوشه کریستاله می‌شود [۷]. از آنجائیکه حسگرهای گاز فرآیندی سطحی است که در طی آن مولکول‌های گاز با عناصر سطحی حسگر واکنش می‌دهند [۸]. بنابراین با افزایش نسبت سطح به حجم لایه‌ی حسگری و افزایش تخلخل سطحی آن می‌توان خصوصیات حسگری گاز را در آنها بهبود داد. بر این اساس، کیانی و همکاران [۹] حسگر  $CO_2$  بر پایه‌ی اکسید قلع سنتز شده به روش سل-ژل را گزارش نمودند. نتایج ایشان پاسخ حدود  $25\%$  به حضور  $1000$  ppm گاز  $CO_2$  در دمای عملگری  $200^\circ C$  را نشان داده است. ها و همکاران [۱۰] توسط لایه نازک شامل نانوذرات  $ZnO$  حمایت شده با اکسید گرافن حسگری  $CO_2$  در دمای عملگری  $200^\circ C$  را بانجام رساندند که بهترین پاسخ گزارش شده‌ی آنها در غلظت گاز  $1000$  ppm،  $10\%$  بوده است. حبیب و همکاران [۱۱] خصوصیات حسگری گاز  $CO_2$  را برای نانوساختار  $ZnO$  سنتز شده به روش سل-ژل مورد مطالعه قرار داده‌اند. نتایج کار ایشان نشان داده است که نانوساختار  $ZnO$  سنتز و کلسینه شده در دمای  $400^\circ C$ ، دارای پاسخ  $3/8$  به  $250$  ppm  $CO_2$  در دمای کار  $200^\circ C$  بوده است. کتان و همکاران [۶]

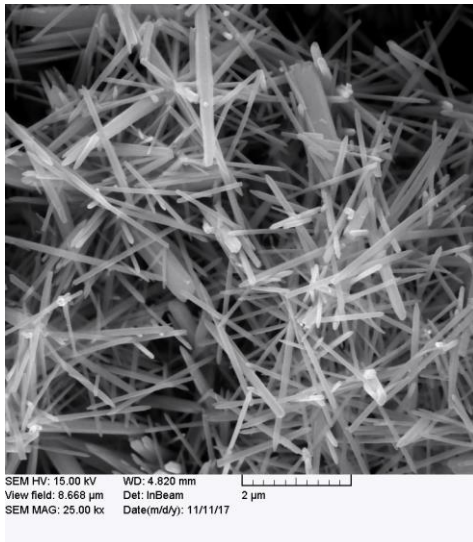
خصوصیات نانوساختار  $ZnO$  برای حسگری گاز  $CO_2$  را مطالعه و گزارش نموده‌اند. نتایج کار ایشان نشان داده که نانوساختار  $ZnO$  دارای پاسخ  $1/13$  و زمان پاسخ  $20$  ثانیه به  $1000$  ppm گاز  $CO_2$  در دمای عملگری  $300^\circ C$  بوده است. نتایج تحقیقات گزارش شده نشان می‌دهند حسگرهای  $CO_2$  تولید و گزارش شده بر پایه‌ی نانوساختارهای  $ZnO$  دارای دمای عملگری بالا ( $200^\circ C$ ) با مصرف انرژی زیاد، مقدار پاسخ کم و یا زمان پاسخ طولانی بوده‌اند [۱، ۶، ۱۰-۱۵]. استفاده از نانوساختارهای یک بعدی  $ZnO$  در شکل نانوسیم به عنوان لایه‌ی حساس به گاز، می‌تواند راهکاری عملی و مناسب برای بهبود خصوصیات حسگری  $CO_2$  در شرایط محیطی باشد [۱۶-۱۸]. همچنین یکی دیگر از مشکلات استفاده از اکسیدهای فلزی نیمه رسانا مانند  $ZnO$ ، برای تولید حسگرهای حالت جامد، لایه نشانی دشوار آنها بر روی بسترهای مختلف است. راهکار مناسب برای حل این مشکل استفاده از شبکه‌ی حمایتی پلیمرهای واسطه مانند پلی‌وینیل‌الکل است که پس از ترکیب آن با نانوساختار  $ZnO$  و لایه‌نشانی ترکیب حاصل بر روی بستر، طی فرآیند عملیات حرارتی تبخیر می‌گردد و تنها ماده‌ی  $ZnO$  به عنوان لایه حسگری و تحت حمایت شبکه‌ی پلی-وینیل‌الکل باقی می‌ماند.

بنابراین در تحقیق حاضر تصمیم داریم حسگری گاز  $CO_2$  در شرایط محیطی را به وسیله‌ی نانوسیم‌های یک بعدی  $ZnO$  حمایت شده توسط شبکه‌ی پلی وینیل‌الکل بررسی نماییم.

## ۲- مواد و روش تحقیق

برای سنتز نانو ساختارهای یک بعدی  $ZnO$ ، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید و هیدرواکسید سدیم را با نسبت مولی یکسان در  $20$  میلی‌لیتر آب مقطر و تحت چرخش حل نمودیم (محلول ۱).  $2$  گرم از  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  را در  $20$  میلی لیتر آب مقطر و تحت چرخش حل نمودیم (محلول ۲). محلول ۱ به تدریج و تحت چرخش به محلول ۲ اضافه گردید. محلول نهایی به مدت  $3$  ساعت تحت چرخش سریع قرار گرفت. سپس محصول بدست آمده به اتوکلاو منتقل شد و تحت دمای  $90$  درجه سانتی گراد به مدت  $15$  ساعت قرار گرفت. پس از گذشت حدود نیم شبانه روز و خنک شدن محصول تا دمای اتاق، آن را از اتوکلاو خارج نمودیم. ژل تولیدی چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شستشو شد و به مدت یک شبانه روز در دمای  $100$  درجه سانتی گراد خشک گردید و پودر سفید رنگ  $ZnO$  بدست آمد.

برای ساخت حسگر از بستر اپکسی گلس با الکترودهای مسی دندان‌شانه‌ای استفاده شده است. طرح در مساحت کل  $20 \times 20$  میلی‌متر مربع ایجاد گردید که دارای فاصله ی بین شانه ای  $0.4$  میلی‌متر با ضخامت خطوط الکتروود مس  $0.4$  میلی‌متر بوده است. آماده سازی بستر به وسیله‌ی شستشوی آن با محلول آب و صابون و سپس محلول استن/ اتانول و خشک نمودن نهایی به انجام رسید. سپس  $2$  گرم از پودر  $ZnO$  در  $7$  میلی لیتر آب مقطر و تحت چرخش



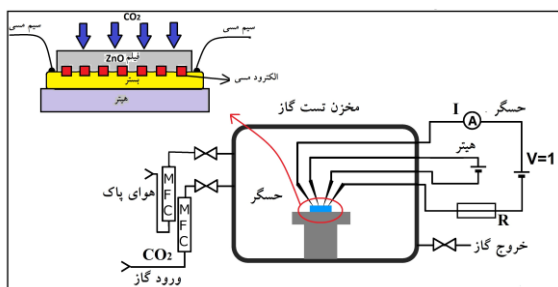
شکل (۲): تصویر FESEM فیلم نازک ZnO

شکل ۲ تصویر FESEM گرفته شده از ZP سنتز شده را نشان می‌دهد. مطابق این شکل نانوساختارهای ZnO دارای ریخت میله ای و یک بعدی با قطرهای یکنواخت بین ۷۰ الی ۹۰ نانومتر و طول‌های ۲ الی ۲/۵ میکرومتر هستند که توزیع تصادفی دارند. مطابق این شکل سطح ساختار سنتز و لایه نشانی شده دارای خلل و فرج فراوان است که برای نفوذ گاز و حسگری آن مناسب می‌باشد.

طیف سنجی BET که براساس جذب و واجذب نیتروژن روی سطح نمونه کار می‌نماید، می‌تواند اطلاعاتی نظیر مقدار تخلخل سطحی نمونه و میزان ناحیه‌ی جذب سطحی را بدست دهد. نتایج طیف سنجی BET نشان داده که سطح حسگر ZP تولیدی دارای سطح مخصوص  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$  با اندازه حفره‌ی متوسط ۸ نانومتر است.

### ۳-۲- بررسی حسگری CO<sub>2</sub>

حسگری CO<sub>2</sub> در حسگرهای گازی حالت جامد با تغییر خصوصیات الکتریکی فیلم مانند جریان یا مقاومت و به دلیل اثر و برهمکنش مولکول‌های گاز با لایه‌ی سطحی حسگر کار می‌نماید.



شکل (۳): طرح واره‌ی تست حسگر

میزان پاسخ حسگر به نوع گاز، ریخت و تخلخل سطحی حسگر، نوع ماده حسگری و دمای عملگری بستگی دارد [۱۷،۱۶] برای گازهای احیا کننده مانند گازهای هیدروکربنی و CO<sub>2</sub> پاسخ حسگر به‌صورت زیر تعریف می‌شود: [۱۲]

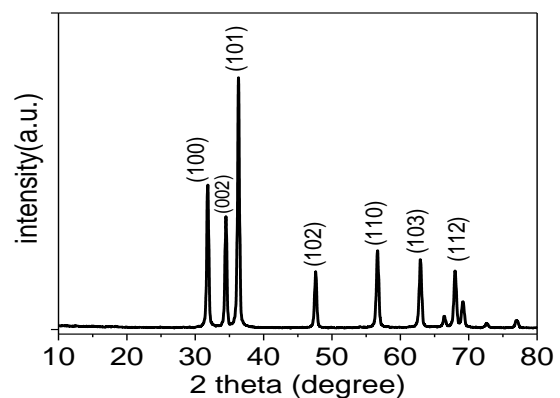
سریع بمدت ۲ ساعت قرار گرفت و در ادامه محلول تحت فرآیند آلتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه فرآوری شد (محلول ۳). برای تولید محلول یک درصد وزنی پلی‌وینیل الکل، ۱ گرم از آن را در ۹۹ میلی لیتر آب مقطر و تحت چرخش سریع حل گردید (محلول ۴). ۳ میلی لیتر از محلول ۴ به تدریج و تحت چرخش به محلول ۳ اضافه شد و محصول حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق تحت چرخش سریع قرار گرفت. محصول تولید شده با استفاده از روش پوشش دهی چرخشی (با چرخش ۵۰۰ دور بر دقیقه) بر روی بستر حسگر لایه نشانی گردید. حسگر نانوسیم‌های اکسید روی/ پلی وینیل الکل (ZP) در آن تحت خلاء با دمای ۱۰۰°C به دقت خشک گردید تا ماده‌ی پلی‌وینیل الکل تبخیر گردد و فیلم نانوساختار ZnO با حمایت شبکه‌ی پلی‌وینیل الکل بر روی بستر تشکیل گردد.

مشخصه یابی نمونه‌ی تولید شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو X (XRD) با مدل Philips PW-1730، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با مدل MIR3 که به دستگاه طیف سنجی پراش انرژی پرتو X (EDX) مجهز شده بوده و نیز طیف سنجی جذب و واجذب نیتروژن سطحی (BET) انجام پذیرفته است. برای ترسیم نتایج آزمایش‌های انجام شده از نرم افزار OriginPro-2018 استفاده شده است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- خصوصیت یابی نانوساختار اکسیدروی

نتایج بدست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس در شکل ۱ نشان می‌دهد که نمونه‌ی ZnO سنتز شده، خالص و بلورینه است و شدت بیشینه‌ی در حدود زاویه‌ی ۳۶° دارد که مربوط به دسته صفحات (۱۰۱) از ZnO می‌باشد. سایر قله‌های موجود نیز مربوط به دسته صفحات ZnO می‌باشند و نشان دهنده بلورینگی نانوساختار تولیدی در فاز ورتزیت شش گوشه‌ی است [۱۹،۵] اندازه‌ی میانگین بلورکها در نمونه با استفاده از رابطه‌ی شرر [۲۰] حدود ۳۵ نانومتر بدست آمده است.



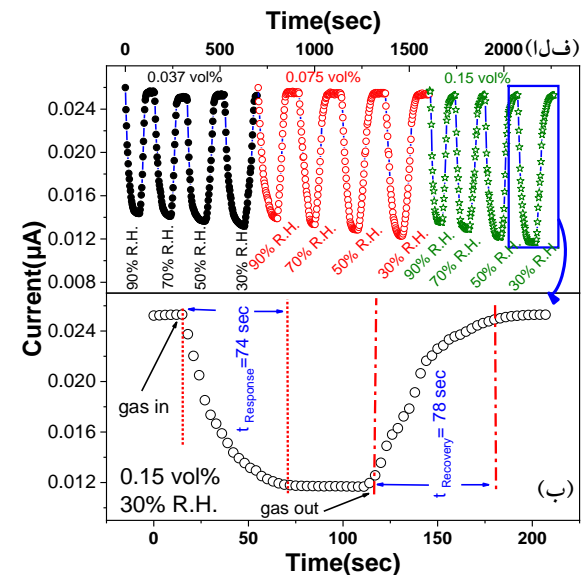
شکل (۱): طیف XRD پودر ZnO

$$\text{Response} = \frac{I_{\text{air}}}{I_{\text{gas}}} \quad (1)$$

که در این رابطه  $I_{\text{air}}$  جریان حسگر در هوا و  $I_{\text{gas}}$  جریان حسگر در حضور گاز است. طرح واره‌ای از دستگاه تست حسگر و استفاده شده در این تحقیق در شکل ۳ نمایش داده شده است.

زمان پاسخ و بازاحیایی دو عامل تعیین کننده برای ارزیابی کارایی یک حسگر می‌باشند. زمان پاسخ ( $t_{\text{response}}$ ) بصورت % ۹۰ مدت زمان مورد نیاز برای آنکه جریان حسگر از حالتی که در مجاورت هوای پاک (محیط عاری از گاز) بوده تا بیشترین تغییر جریان ایجاد شده در آن وقتی در معرض گاز قرار می‌گیرد تعریف می‌شود. زمان بازاحیایی ( $t_{\text{recovery}}$ ) به صورت % ۹۰ مدت زمان مورد نیاز برای آنکه جریان حسگر از بیشینه تغییر جریان در معرض گاز، به مقدار جریان اولیه بازگردد تعریف می‌گردد [۱۷].

نتایج حاصل از تغییر جریان حسگر ZP وقتی در معرض حجم‌های مختلفی از  $\text{CO}_2$  در فشار ۱atm، دمای اتاق ( $27^\circ\text{C}$ ) و رطوبت‌های %۳۰، %۵۰، %۷۰ و %۹۰ قرار گرفت، در شکل ۴(الف) نشان داده شده است. مطابق نتایج شکل ۴(الف)، جریان پایه‌ی حسگر و در مجاورت هوای پاک نزدیک به ۰/۰۲۶ میکروآمپر بوده است.



شکل ۴(الف): تغییر جریان تکرار پذیر بر حسب زمان، وقتی حسگر در معرض درصد‌های حجمی مختلف از  $\text{CO}_2$  در دمای اتاق و رطوبت‌های متفاوت %۳۰، %۵۰، %۷۰ و %۹۰ درصد قرار گرفت. (ب): نمودار بزرگ شده‌ی تغییر جریان بر حسب زمان وقتی حسگر در معرض ۰/۱۵ درصد حجمی گاز و رطوبت ۳۰ درصد قرار گرفت

پس از هربار تزریق  $\text{CO}_2$  و در هر رطوبت محیطی، جریان در لایه حسگر کاهش یافته و پس از مدت زمانی به حداقل مقدار خود رسیده و ثابت شده است.

پس از تزریق هوای پاک و خروج گاز  $\text{CO}_2$ ، بازاحیایی در حسگر ایجاد گردیده و جریان آن پس از گذشت مدت زمانی به مقداری نزدیک به

جریان قبل از تزریق گاز افزایش یافته است. همچنین با افزایش حجم گاز از ۰/۳۷ به ۰/۱۵ درصد حجمی و در هر رطوبت نسبی مقدار تغییر جریان بیشتر شده است که نشان دهنده‌ی افزایش تغییر جریان با افزایش حجم گاز می‌باشد.

با بررسی دقیق تر نمودار شکل ۴(الف) مشاهده می‌شود مقدار کاهش جریان در رطوبت ۹۰ درصد و در هر حجم گاز کم‌تر از سایر رطوبت‌ها بوده و با کاهش میزان رطوبت محیط، مقدار تغییر جریان بیشتر شده است. مطابق با نتایج شکل ۴(الف) که در جدول ۱ آمده است، نمودار پاسخ بر حسب حجم  $\text{CO}_2$  در هر رطوبت نسبی %۳۰، %۵۰، %۷۰ و %۹۰ درصد، در شکل ۵(الف) ترسیم شده است. مطابق این شکل با افزایش حجم گاز از ۰/۳۷ به ۰/۱۵ و در هر رطوبت نسبی، مقدار پاسخ حسگر افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش آن است که با افزایش حجم گاز، تعداد بیشتری مولکول‌های گاز برای برخورد با عناصر سطحی حسگر و واکنش وجود خواهد داشت. همچنین در هر حجم گاز، با افزایش رطوبت نسبی از ۳۰ الی ۹۰ درصد، مقدار پاسخ کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش به اشغال بیشتر عناصر سطحی و واکنش دهنده‌ی حسگر با مولکول‌های آب در رطوبت نسبی بالاتر است که خود واکنش پذیری حسگر با مولکول‌های گاز را محدود می‌سازد.

بر اساس نتایج شکل ۴، نمودارهای پاسخ بر حسب زمان در درصد حجمی‌های مختلف گاز  $\text{CO}_2$  با تغییر رطوبت نسبی در نمودارهای ۵(ب-ت) ترسیم شده است. مطابق شکل ۴ و شکل‌های ۵(ب-پ)، ظاهراً در هر درصد حجمی از گاز با افزایش رطوبت مقدار تغییر جریان کاهش می‌یابد ولی مقدار ثابت شدگی نمودار پاسخ بر حسب زمان در زمان‌های کوتاه‌تری اتفاق می‌افتد که نشان دهنده‌ی کاهش زمان پاسخ با افزایش رطوبت نسبی محیط می‌باشد. همچنین با افزایش رطوبت نسبی در هر حجم گاز مقدار زمان بازاحیایی حسگر نیز کاهش می‌یابد. زمان‌های پاسخ و بازاحیایی حسگر در حجم‌های مختلف گاز و رطوبت‌های نسبی متفاوت بدست آمده و در جدول ۱ درج شده است. مطابق نتایج مربوط به زمان پاسخ در جدول ۱، ظاهراً (الف) با افزایش حجم گاز و در هر رطوبت نسبی و نیز (ب) با افزایش رطوبت نسبی در هر حجم گاز مقدار زمان پاسخ حسگر کاهش می‌یابد و کوچک‌ترین زمان پاسخ ۵۸/۵ ثانیه در حجم گاز ۰/۱۵ درصد حجمی و رطوبت نسبی %۹۰ بدست آمده است. این کاهش زمان پاسخ با افزایش حجم گاز، به افزایش تعداد برهمکنش‌های مولکول‌های گاز با عناصر سطحی حسگر و در ادامه تغییر جریان سریع‌تر مربوط است.

حسگر کاهش یابد (نمودار ۵ (الف) و جدول ۱). این برهم کنش کمتر، موجب می‌شود که تعداد مولکول‌های گاز ترک کننده‌ی سطح پس از ورود هوای پاک کمتر باشد. بنابراین بعنوان نتیجه‌ی کلی می‌توان بیان نمود با افزایش رطوبت نسبی در هر حجم گاز، علاوه بر کاهش زمان پاسخ، می‌بایست زمان بازاحیایی حسگر و بدلیل کمتر بودن مولکول‌های ترک کننده‌ی سطح، کمتر باشد که بیان فوق با نتایج نمودارهای شکل ۵ و درج شده در جدول ۱ مطابقت دارد.

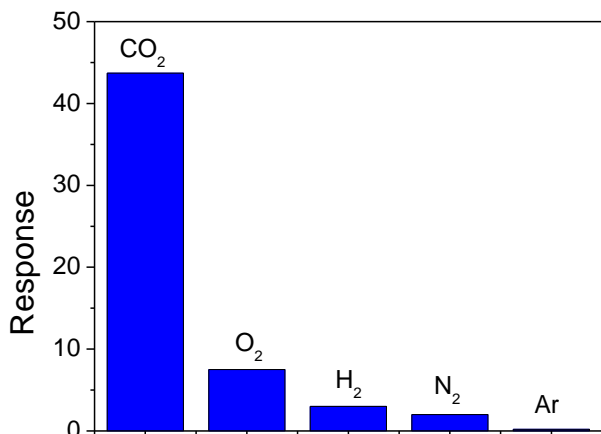
جدول (۱): مقادیر پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازاحیایی حسگر ZP در

درصد حجمی های مختلف گاز و رطوبت نسبی متفاوت

حجم گاز (%)	رطوبت نسبی (%)	زمان پاسخ (ثانیه)	زمان بازاحیایی (ثانیه)	پاسخ
۰/۰۳۷	۳۰	۸۲/۵	۴۸/۷	۱/۹۶
	۵۰	۷۵/۶	۴۳/۲	۱/۹
	۷۰	۷۰	۳۸	۱/۸۴
	۹۰	۶۳/۵	۳۴	۱/۸
۰/۰۷۵	۳۰	۷۹/۳	۷۵/۵	۲/۱
	۵۰	۷۳	۶۴/۸	۲
	۷۰	۶۹/۱	۵۶/۷	۱/۹۴
	۹۰	۶۱	۴۷/۵	۱/۸۶
۰/۱۵	۳۰	۷۴/۳	۷۸/۳	۲/۲
	۵۰	۶۸/۸	۶۷/۵	۲/۱
	۷۰	۶۴	۵۹/۵	۲
	۹۰	۵۸/۵	۵۱/۳	۱/۹

همچنین با افزایش حجم گاز در هر رطوبت محیطی زمان بازاحیایی افزایش می یابد که احتمالاً بدلیل واکنش بیشتر مولکول های گاز با عناصر سطح حسگر در حجم های گاز بالاتر است. بیشترین زمان بازاحیایی ۷۸/۳ ثانیه در حجم گاز ۰/۱۵ درصد حجمی و رطوبت نسبی ۳۰ درصد بدست آمده است.

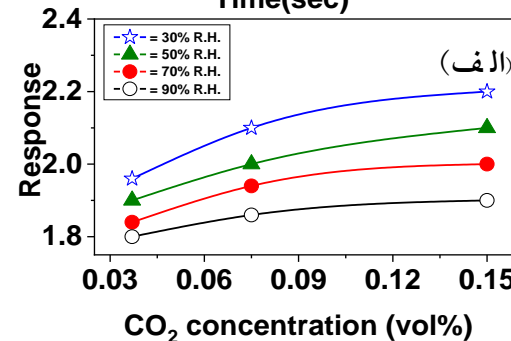
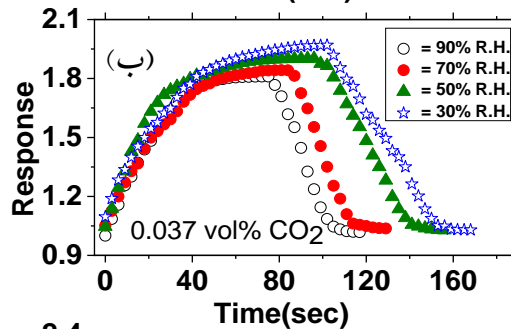
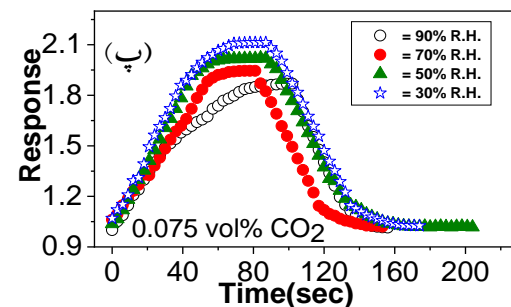
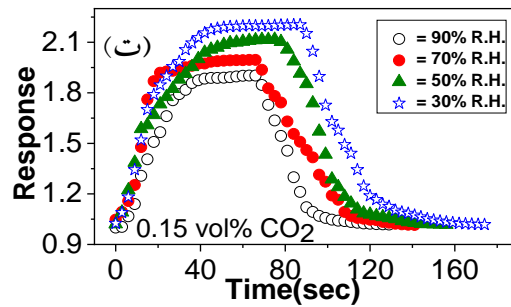
انتخاب پذیری حسگر در استفاده ی کاربردی از آن اهمیت دارد. بدین منظور حسگر تولیدی در معرض ۰/۰۳۷ درصد حجمی از گازهای مختلف (بعنوان مرجع کمترین حجم گاز سنسج شده) موجود در هوا و دمای اتاق با رطوبت نسبی حدود ۵۰٪ ارزیابی شد که نتایج آن در نمودار شکل ۶ آورده شده است.



شکل (۶): نمودار مقدار پاسخ حسگر به ۰/۰۳۷ درصد حجمی از

گازهای مختلف در دمای اتاق و رطوبت نسبی ۵۰٪

نمودار شکل ۶ نشان می دهد که حسگر دارای پاسخ کم به حضور گازهای دیگر محیطی و پاسخ قابل قبولی به CO<sub>2</sub> است که آن را



شکل (۵): (الف) نمودار تغییر پاسخ حسگر بر حسب حجم گاز در رطوبت های نسبی مختلف. شکل های (ب)، (پ) و (ت) نمودارهای تغییر پاسخ حسگر بر حسب زمان در رطوبت های محیطی مختلف وقتی حسگر در معرض به ترتیب ۰/۰۳۷، ۰/۰۷۵ و ۰/۱۵ درصد حجمی CO<sub>2</sub> قرار گرفت، را نشان می دهند

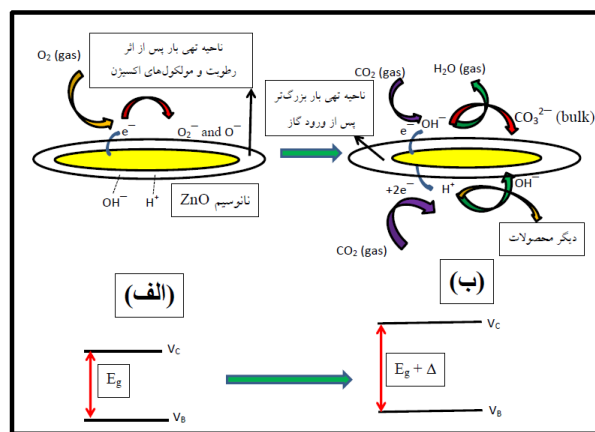
مطابق نتایج مربوط به زمان بازاحیایی حسگر که از نمودارهای (ب-ت) بدست آمده و در جدول ۱ درج شده، با افزایش رطوبت در هر حجم گاز، مقدار زمان بازاحیایی کاهش می یابد. کمترین زمان بازاحیایی ۳۴ ثانیه در حجم گاز ۰/۰۳۷ درصد حجمی و رطوبت نسبی ۹۰ درصد بدست آمده است. احتمالاً این کاهش زمان بازاحیایی با افزایش رطوبت در هر حجم گاز بدلیل واکنش کم تر مولکول های گاز با سطح حسگر در رطوبت های بالاتر است که موجب شده مقدار پاسخ

داوطلبی مناسب برای یک حسگر انتخاب‌گر در تشخیص  $\text{CO}_2$  تحت شرایط محیطی تبدیل می‌سازد.

#### ۴- سازوکار حسگری

حسگرهای گاز بر پایه‌ی اکسیدهای فلزی نیمه رسانا مانند ZP بر اساس برهمکنش شیمیایی یا فیزیکی مولکول‌های گاز هدف با عناصر سطحی حسگر که خود موجب تغییر رسانندگی و یا مقاومت الکتریکی آنها می‌شود، کار می‌نمایند. عواملی مانند رطوبت، اکسیژن، آلودگی و وجود سایر گازها، موجب تغییر میزان حساسیت حسگر در شرایط محیطی و دمای اتاق می‌گردند.

وقتی یک حسگر گاز بر پایه ZnO در معرض اکسیژن موجود در هوا قرار می‌گیرد، مولکول‌های اکسیژن با الکترونگاتیوی در حدود  $3/65$  به راحتی روی سطح ZnO جذب می‌شوند. نتیجه این فعالیت تولید یون‌های منفی بار اکسیژن مانند  $\text{O}_2^-$  و  $\text{O}^-$  است که خود الکترون‌ها را از تراز رسانش دانه‌های سطحی حسگر جذب می‌نمایند. نتیجه‌ی این فعالیت که در شکل ۷(الف) نشان داده شده است، ایجاد ناحیه تهی بار سطحی روی دانه‌ها و نانوسیم‌ها و نیز افزایش سد پتانسیل بین آنها می‌باشد. همچنین وقتی یک حسگر گاز بر پایه‌ی n-type/ZnO در معرض هوای مرطوب قرار گیرد، رطوبت می‌تواند موجب تغییر رسانندگی حسگر شود. دلیل آن است که وقتی مولکول‌های آب در معرض عناصر سطحی لایه‌ی ZnO قرار می‌گیرند، مطابق رابطه  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$  جذب سطحی - شیمیایی آنها با عناصر سطحی حسگر اتفاق می‌افتد و در طی این فرآیند یون‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) و هیدروژن ( $\text{H}^+$ ) سطحی ایجاد می‌شوند. نرخ مولکول‌های آب نسبت به مکان‌های فعال سطحی حسگر مانند یون‌های فلزی در سازوکار حسگری تاثیر گذار هستند (شکل ۷(الف)) [۲۱].



شکل ۷: طرح واره‌ای از سازوکار حسگری  $\text{CO}_2$  در ZP. (الف)

تشکیل ناحیه تهی بار در مجاورت رطوبت محیطی و مولکول‌های اکسیژن، (ب) افزایش ناحیه تهی بار و گاف انرژی در واکنش عوامل سطحی حسگر و مولکول‌های  $\text{CO}_2$

در چنین شرایط محیطی ( شامل مولکول‌های اکسیژن و رطوبت در دمای اتاق) وقتی مولکول‌های  $\text{CO}_2$  در مجاورت حسگر قرار گیرد، آنها

با (الف) یون‌های  $\text{O}_2^-$  و (ب)  $\text{OH}^-$  سطحی حسگر واکنش می‌دهند و موجب ایجاد یون‌های کربنات ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) سطحی می‌گردند. همچنین  $\text{CO}_2$  با  $\text{H}^+$  سطحی نیز واکنش می‌دهد که حاصل این واکنش ایجاد هیدروکسیل‌های سطحی اضافی و محصولات جانبی دیگر می‌باشد. در طی این فرآیندها که در شکل ۷(ب) طرح‌واره‌ای از آنها نمایش داده شده است، الکترون‌های بیشتری از تراز رسانش دانه‌ها و نانوسیم‌های ZnO خارج می‌شوند که خود موجب کاهش رسانندگی حسگر می‌گردد [۲۱-۲۳]. سازوکار فوق با نتایج شکل ۴ مطابقت دارد.

با افزایش رطوبت نسبی از  $30$  به  $90$  درصد، لایه‌ی دوم مولکول‌های آب به صورت جذب فیزیکی بر روی لایه‌ی اولیه‌ی مولکول‌های آب جذب سطحی شده ایجاد می‌گردند که خود موجب کاهش واکنش پذیری  $\text{CO}_2$  با یون‌های هیدروکسیل و هیدروژن جذب شیمیایی شده‌ی سطحی حسگر می‌شود [۲۴-۲۵]. بنابراین انتظار می‌رود با افزایش رطوبت محیطی در هر حجم گاز، کاهش رسانندگی کم‌تری ظاهر شود که این سازوکار با نتایج شکل ۴(ب) که در آن با افزایش رطوبت نسبی محیط در هر غلظت گاز، کاهش کمتری در رسانندگی حسگر رخ می‌دهد، مطابقت دارد. همچنین این کاهش رسانندگی در حسگر و به دلیل کاهش مکان‌های فعال سطحی برای واکنش با مولکول‌های گاز، موجب می‌شود مقدار پاسخ حسگر و نیز زمان پاسخ کاهش یابد. بنابراین می‌توان بیان نمود با افزایش غلظت  $\text{CO}_2$  در هر رطوبت نسبی و به دلیل وجود مولکول‌های بیشتر آن برای ایجاد واکنش با عناصر سطحی حسگر، مقدار کاهش جریان الکتریکی حسگر از مقدار اولیه و نیز پاسخ حسگر بیشتر می‌شود. همچنین با افزایش رطوبت نسبی محیطی و بدلیل اضافه شدن لایه جذب فیزیکی شده‌ی مولکول‌های آب روی لایه اولیه جذب شیمیایی شده، واکنش پذیری کمتری بین مولکول‌های  $\text{CO}_2$  و عناصر سطحی حسگر رخ می‌دهد که خود موجب کاهش تغییر جریان الکتریکی حسگر می‌گردد. پس از ورود هوای پاک و خروج  $\text{CO}_2$ ، مولکول‌های اکسیژن با یون‌های کربنات سطحی ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) واکنش داده که خود موجب آزاد شدن الکترون‌های بدام افتاده و بازگشت آنها به تراز رسانش ZnO می‌شود. نتیجه‌ی این واکنش افزایش رسانندگی در لایه‌ی حسگری می‌باشد. به دلیل آنکه در هر حجم گاز و با افزایش رطوبت نسبی، واکنش‌های کمتری بین مولکول‌های گاز و عناصر سطحی حسگر رخ می‌دهد (کاهش پاسخ با افزایش رطوبت نسبی مطابق جدول ۱) لذا، پس از ورود هوای پاک، می‌بایست واکنش‌های بازاحیایی کمتری صورت پذیرد که خود موجب کاهش زمان باز احیایی با افزایش رطوبت نسبی می‌شود.

#### ۵- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر نانوسیم‌های اکسیدروی (ZnO) با استفاده از روش ارزان قیمت هیدروترمال سنتز شدند. نتایج XRD نشان می‌دهد نانوساختار بلورینه‌ی ZnO در فاز وورتزیت شش گوشه‌ی تولید شده

- decorated on 3D reduced graphene oxide," *Appl. Surf. Sci.* vol. 434, pp. 1048-1054, 2018.
- [11] M. Habib, S. Hussain, S. Riaz, Sh. Naseem, "Preparation and characterization of ZnO nanowires and their applications in CO<sub>2</sub> gas sensors," *Mater. Today-proc.* Vol. 2, pp. 5714-5719, 2015.
- [12] T. Karthik, L. Martinez, V. Agarwal, "Porous silicon ZnO/SnO<sub>2</sub> structures for CO<sub>2</sub> detection," *J. Alloy. Compd.* Vol. 731, pp. 853-863, 2018.
- [13] Y. Jeong, C. Balamurugan, D. Lee, "Enhanced CO<sub>2</sub> gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method," *Sensor. Actuat. B-chem.* Vol. 229, pp. 288-296, 2016.
- [14] H. Hassan, A. Kashyout, I. Morsi, A. Nasser, I. Ali, Synthesis, "characterization and fabrication of gas sensor devices using ZnO and ZnO:in nanomaterials," *Beni-Seuf. Univ. J. Appl. Sci.* vol. 3, pp. 216-221, 2014.
- [15] P. Samarasekara, N. Yapa, N. Kumara, M. Perera, "CO<sub>2</sub> gas sensitivity of sputtered zinc oxide thin films," *Bull. Mater. Sci.* vol. 8, pp. 113-116, 2007.
- [16] M. Ram, O. Yavuz, V. Lahsangah, M. Aldissi, "CO gas sensing from ultra thin nano-composite conducting polymer film," *Sensor. Actuat. B-chem.* Vol. 106, pp. 750-757, 2005.
- [17] C. Michel, A. Martinez-preciado, R. Parra, C. Aldao, M. Ponce, "Novel CO<sub>2</sub> and CO gas sensor based on nanostructured Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow microspheres," *Sensor. Actuat. B-chem.* Vol. 202, pp. 1220-1228, 2014.
- [18] V. Musat, A. Rego, R. Montiero, E. Fortunato, "Microstructure and gas-sensing properties of sol-gel ZnO thin film," *Thin. Solid. Films.* Vol. 516, pp. 1512-1515, 2008.
- [19] R. Ferro, "The effect of the material morphology on the response of the NO<sub>2</sub> sensor based on ZnO thin film," *Sensor. Actuat. B-chem.* Vol. 143, pp. 99-102, 2009.
- [20] F. Arabloo, S. Javadpour, R. Memarzadeh, F. Panahi, M. Davazdah Emami, M.H. Shariat, "The interaction of carbon monoxide to Fe(III)(salen)-PEDOT:PSS composite as a gas sensor," *Synthetic Metals.* Vol. 209, pp. 192-199, 2015.
- [21] P. Kannan, R. Sarawathi, J. Rayappan, "A highly sensitive humidity sensor based on DC reactive magnetron sputtered zinc oxide thin film," *Sensor. Actuat. A-phys.* Vol. 164, pp. 8-14, 2010.
- [22] B. Ostrick, J. Muhlsteff, M. Fleischer, H. Meixner, T. Doll, C. Kohl, "Adsorbed water as key to room temperature gas-sensitive reactions in work function type sensors: the carbonate dioxide system," *Sensor. Actuat. B-chem.* Vol. 57, pp. 115-119, 1999.
- [23] M. Singh, B. Yadav, A. Ranjan, M. Kaur, S. Gupta, "Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor," *Sensor. Actuat. B-chem.* Vol. 241, pp. 1170-1178, 2017.
- [24] Q. Qi, T. Zhang, Q. Yu, R. Wang, Y. Zeng, L. Liu, H. Yang, "Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing," *Sensor. Actuat. B-chem.* Vol. 133, pp. 638-643, 2008.
- [25] F. Juang, W. Chern, B. Chen, "Carbon dioxide gas sensing properties of ZnSn(OH)<sub>6</sub>-ZnO nanocomposites with ZnO nanorod structures," *Thin. Solid. Films.* Vol. 660, pp. 771-776, 2018.

است. نتایج تصویر FESEM نشان داد که در ZP، نانوسیم های ZnO با قطرهای کمتر از ۱۰۰ نانومتر تولید شده‌اند. نتایج حسگری CO<sub>2</sub> توسط حسگر حالت جامد ZP نشان داده: (الف) با افزایش حجم CO<sub>2</sub>، مقدار تغییر جریان و پاسخ حسگر در هر رطوبت محیطی افزایش می‌یابد، (ب) با افزایش درصد رطوبت محیطی، حساسیت حسگر کاهش می‌یابد، (پ) با افزایش درصد رطوبت محیطی، زمان پاسخ و زمان بازاحیایی کاهش می‌یابد، (ت) بهترین پاسخ در درصد حجمی گاز ۰/۱۵ و درصد رطوبت محیطی ۳۰٪ و برابر با ۲/۲ بدست آمده، (ث) با افزایش مقدار رطوبت محیطی مقدار تغییر جریان حسگر کاهش یافته و (ج) حسگر دارای عملکرد گزینشی در تشخیص CO<sub>2</sub> در شرایط محیطی بوده است. بنابراین به عنوان یک نتیجه کلی می‌توان بیان نمود که (الف) مقدار حساسیت حسگر تولیدی، زمان پاسخ و زمان بازاحیایی آن با افزایش رطوبت نسبی و مقدار گاز مورد سنجش ارتباط داشته و کاهش می‌یابد و (ب) مقدار حساسیت حسگر حالت جامد ZP به CO<sub>2</sub> در دمای اتاق و هر رطوبت نسبی، مناسب و قابل توجه می‌باشد.

## مراجع

- [1] R. Dhari, S. Leonardi, M. Hjiri, L. Elmira, A. Bonavita, N. Donato, D. Lannazzo, G. Neri, "Enhanced performance of novel calcium/aluminum co-doped zinc oxide for CO<sub>2</sub> sensors," *Sensor. Actuat. B-chem.* Vol. 239, pp. 36-44, 2017.
- [2] L. Martinez, J. Holguin-momova, T. Karthik, S. Olive-mendez, J. Compos-alvarez, V. Agarwal, "Sputtering temperature dependent growth kinetics and CO<sub>2</sub> sensing properties of ZnO deposited over porous silicon," *Superlattice. Microst.* Vol. 98, pp. 8-17, 2016.
- [3] D. Wang, Y. Chen, ZH. Liu, L. Li, Ch. Shi, H. Qin, J. Hu, "CO<sub>2</sub>-sensing properties and mechanism of nano-SnO<sub>2</sub> thick-film sensor," *Sensor. Actuat. B-chem.* Vol. 227, pp. 73-84, 2016.
- [4] S. Naama, T. Hadjersi, A. Keffous, G. Nezzal, "CO<sub>2</sub> gas sensor based on silicon nanowires modified with metal nanoparticles," *Mat. Sci. Semicon. Proc.* Vol. 38, pp. 367-372, 2015.
- [5] L. Wang, Y. Kang, X. Liu, Sh. Zhang, W. Huang, Sh. Wang, "ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection," *Sensor. Actuat. B-chem.* 162 (2012) 237-243.
- [6] P. Kannan, R. Sarawathi, J. Rayappan, "CO<sub>2</sub> gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film," *Ceram. Int.* vol. 40, pp. 13115-13122, 2014.
- [7] A. Nimbalkar, M. Patil, "Synthesis of ZnO thin film by sol-gel spin coating technique for H<sub>2</sub>S gas sensing application," *Physica B.* vol. 527, pp. 7-15, 2017.

[۸] کیانی، محمدجواد، صالحی، علیرضا، "لایه نشانی نازک سنسور گازی مبتنی بر نیمه هادی اکسید قلع با روش غوطه وری،" نشریه مهندسی برق و الکترونیک ایران. جلد(۴) ۱۳، ۷۰-۶۵، ۱۳۹۵.

[۹] کیانی، محمدجواد، زارع، مسلم، "طراحی و ساخت حسگر اکسید قلع با حساسیت بالا به روش سل-ژل و تکنیک لایه نشانی چرخشی،" نشریه مهندسی برق و الکترونیک ایران. جلد(۲) ۱۱، ۴۸-۴۳، ۱۳۹۳.

- [10] N. Ha, D. Thinh, N. Huong, N. Phuong, P. Thach, H. Hong, "Fast response of carbon monoxide gas sensors using a highly porous network of ZnO nanoparticles