JARC

بررسی اثر ناخالصی لانتانیم اکسید بر ویژگی حسگری نانو ساختار گل مانند روی اکسید

نغمه فعال همدانی[1و*]، علیرضا محجوب[2]، عباسعلی خدادادی[3]، اکرم حسینیان[4]

۱- استادیار شیمی معدنی، دانشکده ولیعصر (عج)، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران
۲- استاد شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۳- استاد مهندسی شیمی، پردیس فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۴- استادیار شیمی معدنی، پردیس فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۴، بازنگری: بهمن ۱۳۹۴، پذیرش: اسفند ۱۳۹۴

چکیده: در این کار پژوهشی، روی اکسید گل مانند با روش تابش دهی امواج ریزموج، با استفاده از پیش ماده روی استات و آب به عنوان حلال تهیه شد. نمونه با استفاده از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی و تجزیه عنصری EDX و پراش پرتو ایکس مورد شناسایی قرار گرفت. سپس حسگر به دست آمده با درصدهای متفاوت از دوپه ناخالصی، برای بررسی انتخابی گری نسبت به اتانول با غلظت ppm ۵۰۰ در معرض گازهای متان، کربن مونو اکسید و اتانول قرار گرفت.

نمونه حاوی ۵٪ ناخالصی انتخابی گری بالایی نسبت به اتانول در حضور گازهای متان و کربن مونو اکسید از خود نشان داد. هم چنین، وجود ناخالصی لانتانیم اکسید بر زمان پاسخ و بازیابی تأثیر داشته و می‌تواند برای تهیه حسگرهای گازی با انتخابی گری نسبت به اتانول مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: روی اکسید، نانو ساختار، ریخت گل مانند، حسگر گاز، لانتانیم اکسید

مقدمه

فناوری حسگر، یکی از مهم‌ترین فناوری‌های کلیدی آینده با کاربردهای قابل توجه در بخش‌های صنعتی و غیر صنعتی است. حسگرهای گاز برای کنترل فرایندهای صنعتی در محیط زیست، بهداشت و خودرو استفاده می‌شوند. سال‌های بسیاری است که از این حسگرها برای نشان دادن و تشخیص گازها و بخارها اعم از سمی و قابل انفجار استفاده می‌شود [۱ تا ۵].

با پیشرفت علم بشر و توسعه صنایع، نیاز به حسگرهای گاز کوچک، ارزان قیمت، کم مصرف و قابل اطمینان روز به روز افزایش یافت و در سال‌های اخیر با توجه به توسعه‌ی روز افزون فناوری اطلاعات و پیشرفت‌های جدید در فناوری نانو، پژوهش‌های زیادی در دنیا در حال انجام است تا بتوان بر نقاط ضعف حسگرهای اکسید فلزی غلبه کرد. به طور کلی بهبود ویژگی حسگرهای گاز شامل بهبود حساسیت[1]، انتخاب پذیری[2] و پایداری[3] این حسگرهاست که به عنوان "3S" شناخته می‌شود. تا به امروز حسگرهای زیادی ساخته شده‌اند، و پژوهش‌های نظری بنیادی و مطالعه‌های طیف سنجی زیادی نیز در این زمینه انجام شده است.

1. Sensitivity 2. Selectivity 3. Stability

*عهده‌دار مکاتبات: n.Faal@tvu.ac.ir

از آن‌جا که مقاومت حسگر در دماهای بالا کاهش می‌یابد، آزمون‌های حسگری در دماهای بالا خوب جواب می‌دهد و امروزه تلاش دانشمندان بر این است که دمای حسگری حسگر را تا حد امکان پایین بیاورند در عین حال که زمان پاسخ دهی، انتخاب پذیری و حساسیت نیز در کنار کاهش دما بهینه شود. در حسگرهای حالت جامد گازی اکسیدهای نیم رسانای زیادی استفاده می‌شود که نسبت به گازهای کاهنده و اکسنده با تغییر در ویژگی الکتریکی حساسیت نشان می‌دهند. برای مثال، می‌توان به روی اکسید، تنگستن تری اکسید و قلع دی اکسید اشاره کرد. در میان اکسیدهای یاد شده، روی اکسید به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد و مزایایی که نسبت به سایر اکسیدها دارد مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. روی اکسید یک نیم رسانای نوع منفی با ساختار ورتزیت، بلاند روی و نمک سنگی است. در شرایط فشار و دمای محیط، ساختار ورتزیت به نسبت پایدار است. ساختار ورتزیت به گروه فضایی P63mc تعلق دارد. در این ساختار اتم‌های اکسیژن در رئوس و مراکز وجوه و اتم‌های روی در حفرات چهار وجهی قرار می‌گیرند. چگونگی رشد صفحه‌های بلوری نقش مهمی در ایجاد ریخت‌های گوناگون در این ماده دارد [۶]. نانو ساختارهای روی اکسید با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و الکترونیکی که از خود نشان می‌دهند، کاربردهای متفاوتی دارند. برای مثال، از این نانو ساختارها در ابزارهای الکترونیکی، نوری، سطح‌های صوتی، پیزو الکتریک، کاتالیست، فوتوکاتالیست و حسگر استفاده می‌شود [۷]. از مهم‌ترین عوامل موثربر کارکرد حسگرهای گازی می‌توان به اثر اندازه ذرات و مواد افزودنی اشاره کرد. افزودن ناخالصی به نیم رساناها، روشی برای رفع محدودیت‌های نیم رسانا در کاربرد حسگری است. در حقیقت اکسید فلزی خالص به تنهایی نمی‌تواند شرایط مناسب در بخش حسگرهای گاز را برآورده کند. مواد افزودنی از طرفی با افزایش حساسیت نسبت به یک گاز مشخص، باعث افزایش انتخاب پذیری شده، هم چنین با کاهش زمان پاسخ و زمان بازیافت و در نتیجه کاهش دمای عملیاتی، باعث بهبود عملکرد حسگر می‌شود. برای مثال، مطالعات نشان داده است که افزودن فلزات نجیب باعث کاهش دمای حسگری و افزایش حساسیت می‌شود [۸]. در این کار پژوهش‌ها اثر ناخالصی لانتانیم اکسید بر ویژگی حسگری روی اکسید بررسی شده است.

بخش تجربی

سنتز نانو ساختارهای روی اکسید با ریخت گل مانند

نخست مقداری روی استات دو آبه به ۴۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد. سپس ۲۵ میلی لیتر محلول سود ۴ مولار قطره قطره به این محلول افزوده و به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلول یکنواخت و شفافی به دست آید. pH محلول در این مرحله ۱۲ بود. سپس یک محلول از گوانیدینیم کربنات حین همزدن به مخلوط مورد نظر افزوده شده و همزدن به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت. پس از آن مخلوط به دست آمده تحت تابش ریزموج به مدت ۲ دقیقه قرار گرفت. پودر سفید به دست آمده پس از سانتریفوژ چندین بار با آب مقطر شست‌وشو داده شد و در آون خلاء در دمای ۶۰ °C خشک و سپس در دمای ۶۰۰ °C کلسینه شد. فراورده به وسیله XRD مورد شناسایی قرار گرفت. ریخت شناسی نمونه با SEM بررسی و مساحت سطح آن با روش BET اندازه گیری شد [۹].

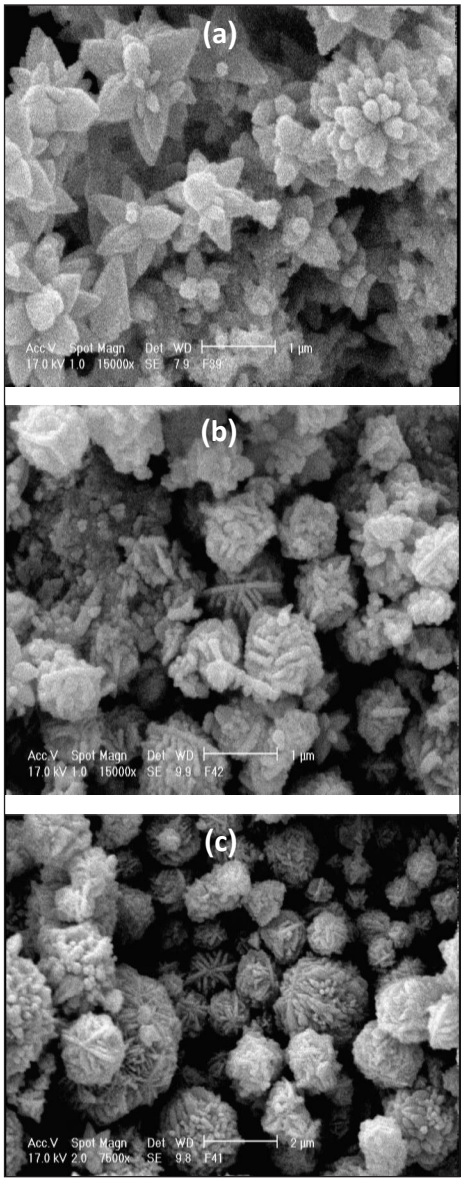
سنتز روی اکسید با ناخالصی ۲٪، ۵٪ و ۱۰٪ وزنی لانتانیوم اکسید

تمامی مراحل سنتز مانند بخش پیشین صورت گرفت با این تفاوت که پس از حل شدن نمک روی، به ترتیب مقدارهای ۰٫۰۲، ۰٫۱ و ۰٫۲ گرم از نمک لانتانیم را به مخلوط افزوده و بقیه مراحل تکرار می‌شود.

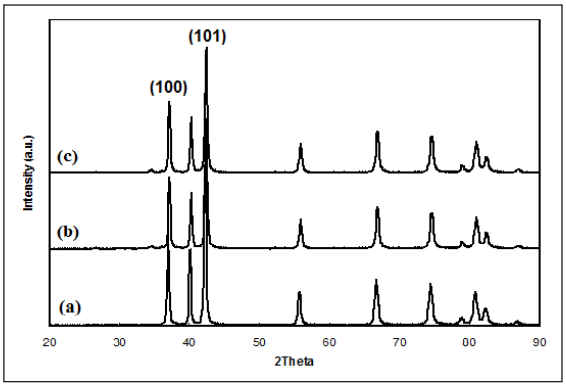
نتیجه‌ها و بحث

شکل ۱ تصویرهای SEM نمونه‌های روی اکسید با ناخالصی لانتانیم اکسید با در صدهای متفاوت را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزودن مقدار لانتان ریخت نمونه‌ها کم‌کم تغییر می‌کند و گلبرگ‌ها به یک شکل کلم مانند تبدیل می‌شوند. فاز و ساختار نمونه‌های تولید شده به وسیله‌ی الگوهای پراش پرتو

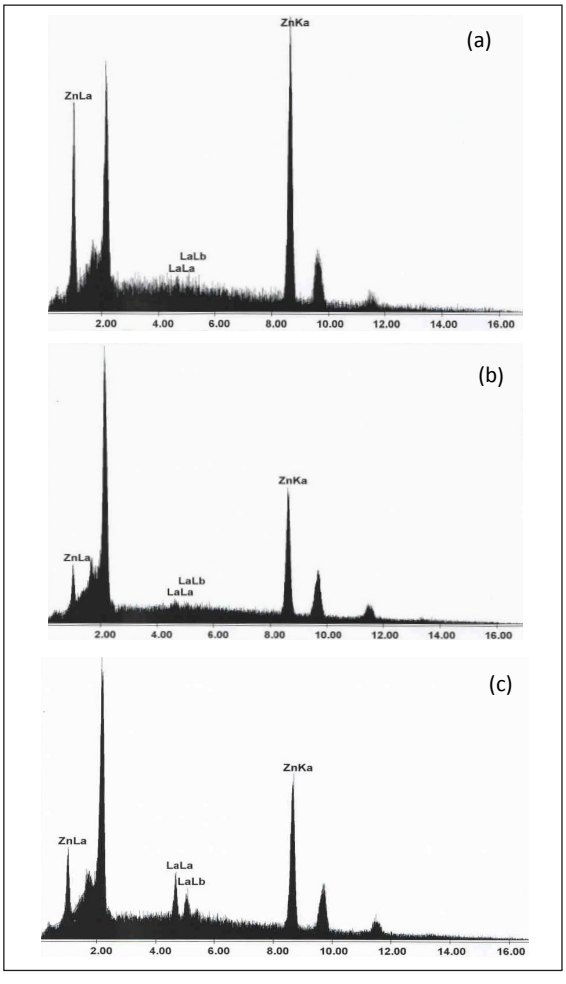
ایکس که در شکل ۲ نشان داده شده‌اند، بررسی شدند. بر اساس اطلاعات موجود در کارت استاندارد شماره ۱۴۵۶-۳۶ همه پیک‌ها منطبق بر فاز هگزاگونال روی اکسید است. شدیدترین پیک‌ها مربوط به صفحه‌های (۱۰۱) و (۱۰۰) است.



شکل ۱ تصویرهای SEM (a) روی اکسید حاوی ۲ درصد La_2O_3، (b) روی اکسید حاوی ۵ درصد La_2O_3، و (c) روی اکسید حاوی ۱۰ درصد La_2O_3



شکل ۲ الگوی پراش پرتو X (a) روی اکسید حاوی ۲ درصد La_2O_3، (b) روی اکسید حاوی ۵ درصد La_2O_3، و (c) روی اکسید حاوی ۱۰ درصد La_2O_3



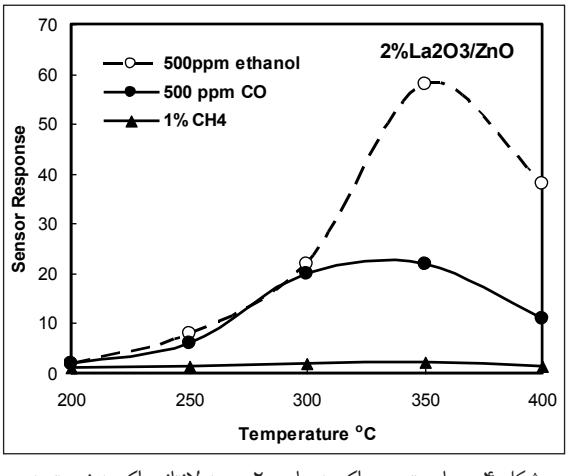
شکل ۳ طیف‌های EDX از نانو ساختارهای (a) ۲٪ La_2O_3/ZnO، (b) ۵٪ La_2O_3/ZnO، و (c) ۱۰٪ La_2O_3/ZnO

تجزیه عنصری EDX نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌ها حاوی Zn و La است و مطابقت خوبی بین مقدار محاسبه شده و مقدار تجربی برقرار است.

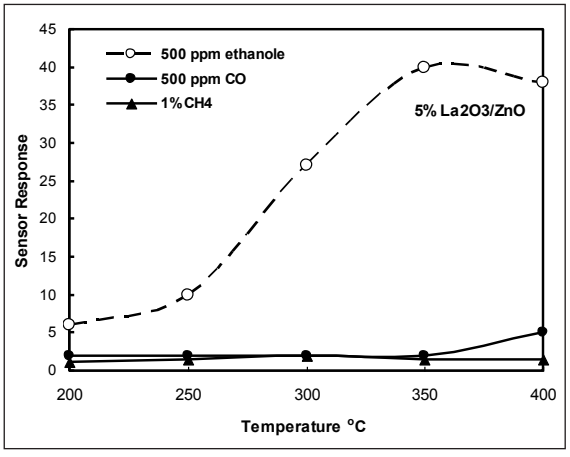
بررسی ویژگی‌های حسگری

حساسیت روی اکسید خالص و روی اکسید همراه با لانتانیم اکسید با درصدهای وزنی ۲ و ۵ و ۱۰ در شکل ۴ تا ۶ نشان داده شده است. گازهای کاهنده مورد استفاده در این کار CO و اتانول و CH_4 هستند و غلظت‌های مورد استفاده نیز در دو مورد اول ۵۰۰ ppm و در مورد سوم ۱٪ است.

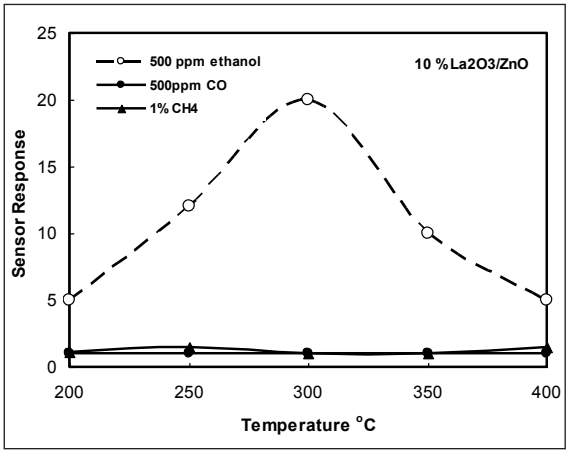
همان طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، با افزودن ۲٪ وزنی لانتانیم اکسید حساسیت نسبت به متان به طورکامل از بین می‌رود در حالی که حساسیت نسبت به CO و اتانول هنوز باقی مانده است. دمای بیشینه حساسیت ۳۵۰ °C است، نکته دیگر این است که حساسیت نسبت به اتانول در روی اکسید خالص بالاتر است. در شکل ۵ و ۶ مشاهده می‌شود که با افزایش درصد لانتان حساسیت نسبت به CO از بین می‌رود و حساسیت نسبت به اتانول نیز کاهش می‌یابد اما در عین حال یک نوع انتخابگری نسبت به اتانول را همراه دارد.



شکل ۴ حساسیت روی اکسید حاوی ۲ درصد لانتانیم اکسید نسبت به گازهای متان، اتانول و CO



شکل ۵ حساسیت روی اکسید حاوی ۵ درصد لانتانیم اکسید نسبت به گازهای متان، اتانول و CO



شکل ۶ حساسیت روی اکسید حاوی ۱۰ درصد لانتانیم اکسید نسبت به گازهای متان، اتانول و CO

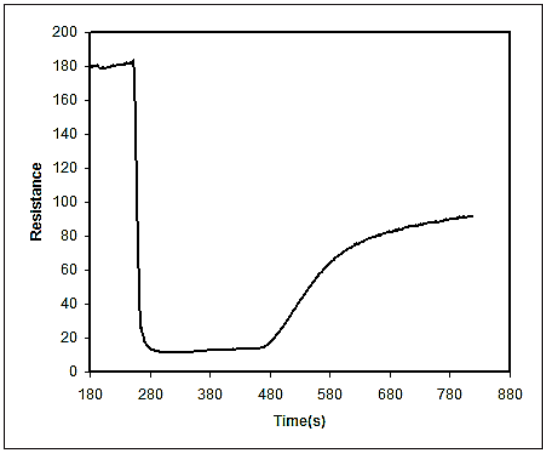
هم‌چنین حساسیت در تمام موارد در دماهای پایین کاهش می‌یابد که این مساله به خاطر جذب آب است در واقع در دماهای پایین تر به تدریج جذب سطحی آب نیز شروع می‌شود و با توجه به این که رطوبت و اکسیژن دارای اثر مخالف بر روی رسانایی هستند و دینامیک جذب و دفع آن‌ها از هم متفاوت است. همراه با جذب سطحی آب، سرعت کاهش رسانایی، به دلیل دارا بودن اثر مخالف نسبت به اکسیژن بر روی رسانایی، کمتر می‌شود که در نتیجه آن، انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد. اما در دماهای بالاتر

مشاهده می‌شود که انرژی فعال‌سازی افزایش می‌یابد و تغییرات هدایت با دما قابل توجه است. در این گستره‌ی دمایی، افزون بر دفع رطوبت که به تدریج با افزایش دما، افزایش می‌یابد اکسیژن در این گستره دمایی به صورت O^- جذب می‌شود که بسیار فعال تر از اکسیژن جذب شده در گستره دمایی پایین‌تر است که به صورت یون‌های O^{2-}، جذب می‌شود.

نتیجه‌ها نسبت به اتانول حاکی از این است که در هر حال با افزودن لانتان پاسخ به اتانول کاهش یافته است و چون کاهش به دو گاز دیگر خیلی شدید بوده به نوعی انتخاب پذیری به وجود آمده است [۱۰]. این مساله را می‌توان به ویژگی کاتالیستی سطح نسبت داد [۱۱ و ۱۲].

زمان پاسخ و بازیابی

با افزودن لانتانیم اکسید به روی اکسید زمان پاسخ تغییر چندانی نمی‌کند و به تقریب سریع است اما بازیابی و واجذب اتانول به خوبی و کامل انجام نمی‌شود وزمان بازیابی نیز طولانی است. شکل ۷ نشان می‌دهد که تغییرات مقاومت در یک زمان طولانی بسیار اندک است. دلیل این امر می‌تواند وجود محدودیت برای نفوذ فراوده‌های میانی یا نهایی واکنش به بیرون حفرات و نفوذ کند اکسیژن باشد [۱۳].



شکل ۷ رفتار پاسخ و بازیابی در نمونه روی اکسید همراه حاوی ۵ درصد لانتان نسبت به اتانول در دمای ۳۵۰ °C

نتیجه گیری

نانو ساختار گل مانند روی اکسید با نا خالصی لانتانیم اکسید با روش تابش دهی امواج ریزموج در زمان کوتاهی سنتز شد. اثر دوپه ناخالصی بر ویژگی حسگری در مقابل گازهای متان، کربن مونو اکسید و اتانول آزمایش شد. نتیجه‌ها نشان داد که با افزودن لانتان حساسیت نسبت به متان به طور کامل از بین می‌رود و حساسیت نسبت به اتانول کمی کاهش می‌یابد اما به نوعی باعث انتخاب پذیر شدن حسگر نسبت به اتانول در حضور دو گاز دیگر می‌شود در حالی که دمای بیشینه حساسیت ۳۵۰ °C است. هم چنین، افزودن ناخالصی بر زمان پاسخ و بازیابی تأثیر می‌گذارد و به دلیل محدودیت در نفوذ فراورده‌های میانی یا نهایی واکنش، واجذب اتانول به طور کامل انجام نمی‌شود. این نتیجه‌ها می‌تواند برای تهیه حسگرهایی با انتخاب پذیری بالا نسبت به اتانول مورد توجه قرار گیرد.

مراجع

[1] Zeng, Y.;Zhang, T.;Qiao, L.;Mater. Lett. 63, 843–846, 2009.

[2] Kohl,D.;J.phys. D. 34, 125–149, 2001.

[3] Tschulena, G.R.; Lahrmann, A.; Sensors in Household Applications in Sensors Application, 5. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

[4] Choi, U.S.; Sakai, G.; Shimanoe, K.; Yamazoe, N.; Sens. Actuators B. 98, 166–173, 2004.

[5] Wang, C.; Yin, L.; Zhang, L.; Xiang, D.;Gao, R.;Sensors. 10, 2088–2106, 2010.

[6] Hamedani,N. F.; Farzaneh, F.;J.Polish. Chem. 17, 231–234, 2006.

[7] Wagner, T.; Waitz, T.; Roggenbuck, J.; Froba, M.; Kohl, C. D.; Tiemann, M.; Tiemann, M.;Thin Solid Films. 515, 8360–8363, 2007.

[8] Hongsith, N.; Viriyaworasakul, C.; Mangkorntong, P.; Mangkorntong, N.; Choopun,

S.;Ceramics International. 34, 823–826, 2008.

[9] Hamedani, N.F.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A. A.; Mortazavi, Y.; Sens. Actuators B. 156, 737–742, 2011.

[10] Hamedani, N.F.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A. A.; Mortazavi, Y.;DOI 10.5162/IMCS2012/P2.7.15

[11] Cao, Y.; Pan, W.; Zong, Y.; Jia, D.; Sens. Actuators B. 138, 480–484, 2009.

[12] Wang, C.M.; Wang, J.F.; Chen, H.C.; Su, W.B.; Zang, G.Z.; Qi, P.; Ming, B.Q.; Solid State Commun.132, 163–167, 2004.

[13] Qi, Q.; Zhang, T.; Zheng, X.; Fan, H.; Liu, L.; Wang, R.; Zeng, Y.; Sens. Actuators B. 134, 36–42, 2008.

JARC

The effect of La_2O_3-loaded flower-like ZnO nanostructure on sensing properties

N. Faal-Hamedani[1,*], A.R. Mahjoub[2], A.A. khodadadi[3] and A. Hosseinian[4]

1. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Technical and Vocational University, Tehran, Iran
2. Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
3. Prof. of Engineering Chemistry, Nanoelectronics Center of Excellence, University of Tehran, Tehran, Iran
4. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry,College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Recieved: January 2016, Revised: February 2016, Accepted: March 2016

Abstract: In this study, flower-like ZnO was synthesized via a fast microwave assisted method using zinc acetate as starting materials and water as solvent. The samples were characterized via SEM, EDX, and XRD analyses. Gas sensitivity of the fabricated sensor was studied for selective detection of ethanol in presence of CO and CH_4, and effect of La_2O_3 with different concentrations as a dopant was investigated. 5 wt% La2O3 doped sample was shown to improve the sensor response to 500 ppm ethanol with high selectivity in presence of CO and CH_4. Furthermore, presence of La_2O_3 affects the response and recovery times. The La_2O_3-doped ZnO may be considered as a promising sensing material for selective detection of ethanol.

Keywords: Zinc oxide, Nanostructure, Flower like morphology, gas sensor, Lantanium oxide

*Corresponding author Email: n.Faal@tvu.ac.ir