

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

ساخت و بهینه‌سازی حسگر حساس به رطوبت مبتنی بر نانوساختارهای متخلخل تری‌اکسید تنگستن/نانوذرات نقره

### مقاله پژوهشی

ایوب کریم‌زاده قویدل<sup>1</sup>، غلامرضا کیانی<sup>2\*</sup>، مهسا مهدوی‌نیا<sup>3</sup>

1- مربی، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

2- دانشیار، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

3- دانشجوی دکتر، گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

\* g.kiani@tabrizu.ac.ir

### چکیده

هدف این تحقیق، ساخت حسگری رطوبتی بر پایه نانوساختار متخلخل تری‌اکسید تنگستن خالص و دوپ شده با نانوذرات نقره و استفاده از خصوصیات تغییرات اهمی، ظرفیت خازنی و امپدانس آن در مقابل رطوبت به‌عنوان خروجی است. مشخصات ساختاری نانوکامپوزیت تهیه شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و دستگاه پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تری‌اکسید تنگستن سنتزی به شکل کره‌هایی با ابعاد 3 تا 7 میکرومتر با ساختار متخلخل سطحی در اندازه 10 تا 60 نانومتر می‌باشد. برای تولید حسگرها، نخست مواد ترکیب و پراکنده‌سازی شد، سپس با روش ته‌نشینی بر روی مدار الکتروود شانه‌ای لایه‌نشانی گردید. بررسی‌ها نشان داد حسگر دوپ شده با نانوذرات نقره، عملکرد بهتری در مقایسه با نمونه تری‌اکسید تنگستن خالص دارد. حساسیت این حسگر برای محدوده رطوبت نسبی 50-20٪ و 90-50٪، به ترتیب 4/4 و 0/68 MΩ/%RH به دست آمد که در مقایسه با نمونه‌های پیشین، 7 و 5٪ بهبود یافته است. زمان پاسخ و بازگشت این حسگر 2 و 7 ثانیه اندازه‌گیری شد که به ترتیب 37/5 و 41/4 برابر کوچک‌تر از نمونه‌های در دسترس است. کاهش ظرفیت خازنی حسگر تا 3800 Pf، با افزایش رطوبت نسبی به 90٪ از سایر یافته‌ها است. تغییرات امپدانس قابل توجه حسگر در برابر تغییرات رطوبت از سایر نتایج مهم است که نشان می‌دهد که امپدانس می‌تواند با جبران خطاهای ناشی از تغییرات اهمی و ظرفیت خازنی، به‌عنوان خروجی حسگر در نظر گرفته شود.

### اطلاعات مقاله

دریافت: 1401/01/16

پذیرش: 1401/03/18

### کلیدواژگان:

حسگر رطوبت

نانوذرات نقره

تری‌اکسید تنگستن

نانوساختارهای متخلخل

امپدانس

## Fabrication and Optimization of Humidity Sensor Based on Porous Nanostructure Tungsten Trioxide / Silver Nanoparticles

Ayub Karimzadgavidel<sup>1</sup>, Gholamreza Kiani<sup>2\*</sup>, Mahsa Mahdavinia<sup>3</sup>

1- Lecturer, Department of Mechanical Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

3- Ph.D student, Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

\* g.kiani@tabrizu.ac.ir

### Article Information

Original Research Paper

Dor:

[20.1001.1.24233226.1402.17.1.3.7](https://doi.org/10.1001.1.24233226.1402.17.1.3.7)

### Keywords:

Moisture Sensor

Silver Nanoparticles

Tungsten Trioxide

Porous Nanostructures

Impedance

### Abstract

The aim of this research is to fabricate a moisture sensor based on porous nanostructure of pure tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) and doped with silver nanoparticles (SN), and to use the properties of ohmic changes, capacitance and impedance versus moisture as output. The structural characteristics of the prepared nanocomposite were examined by a scanning electron microscope and X-ray diffraction spectroscopy. The results showed that synthetic WO<sub>3</sub> is in the form of spheres with dimensions of 3 to 7 μm, with a surface porous structure in size of 10 to 60 nm. To fabricate the sensors, first the materials were mixed and dispersed, then coated on the interdigitated electrode by sedimentation method. The investigation showed that the doped sensor with SN have a better performance in comparison with WO<sub>3</sub> sample. Its sensitivity was obtained 4.4 and 0.68 MΩ/%RH for the relative humidity range of 20-50% and 50-90%, respectively, improved 7 and 5% compared to similar previous samples. The response and recovery time of this sensor was measured approximately 2 and 7 seconds, which is 37.5 and 41.4 times smaller than available samples, respectively. Decreasing the capacitance of the sensor to 3800 Pf by increasing the relative humidity to 90% is another finding. Significant impedance changes of the sensor versus the humidity alternations is other important result, showing that the impedance can be considered as a sensor output by compensating for errors of ohmic changes and capacitance.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Ayub Karimzadgavidel, Gholamreza Kiani, Mahsa Mahdavinia, Fabrication and Optimization of Humidity Sensor Based on Porous Nanostructure Tungsten Trioxide / Silver Nanoparticles, New Process in Material Engineering, 2023, 17(1), 29-44.

## 1- مقدمه

رطوبت به‌عنوان یک پارامتر فیزیکی مهم، نقش به‌سزایی را در طیف گسترده‌ای از زمینه‌ها ایفا می‌کند [1]. لذا، کنترل و نظارت بر رطوبت محیطی، به‌عنوان یک شرط ضروری در فرآیندهای صنعتی محسوب می‌شود [2]. نیاز به حفاظت از شرایط محیطی، منجر به گسترش و توسعه حسگرهای رطوبتی شده است [3]. از حوزه‌های کاربردی متعدد حسگرهای رطوبتی می‌توان به هواشناسی، صنایع غذایی، کشاورزی، شیمیایی، معماری و علوم پزشکی اشاره نمود [1، 3-4].

به‌طور کلی، رطوبت به‌عنوان غلظت بخار آب موجود در هوا تعریف می‌شود [2]. از این رو، حسگرهای رطوبتی در زیرمجموعه‌ی حسگرهای گازی قرار می‌گیرند [3]. دو پارامتر رایج در اندازه‌گیری این کمیت فیزیکی، شامل رطوبت مطلق و نسبی است که در اکثر کاربردها، اندازه‌گیری رطوبت نسبی، به دلیل سادگی و هزینه‌ی کم، ارجح‌تر بوده و بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [5].

در صنعت، اندازه‌گیری رطوبت به دلیل عدم صرفه اقتصادی و دقت پایین، امری چالش‌برانگیز تلقی می‌شود؛ زیرا استفاده از حسگرهای موجود که مبتنی بر موادی همچون سرامیک، فلزات و پلیمرها هستند، بسیار پرهزینه است. از طرفی ایرادات فنی همچون زمان بازیابی و زمان پاسخ بالا، از چالش‌های کاربردی این حسگرها بشمار می‌روند. فرآیندهای ساخت این حسگرها بسیار پیچیده بوده و سازگاری آن‌ها با محیط‌زیست کم است [3، 6-7]. تحقیقات برای یافتن مواد مناسبی که حساسیت مطلوبی را نسبت به محدوده وسیعی از رطوبت نسبی نشان دهد، همچنان ادامه دارد [8]. در این راستا، به‌کارگیری حسگرهای رطوبتی مبتنی بر نانومواد به دلیل مزایایی همچون قیمت اندک، دقت بالا، سطح مؤثر بیشتر، پایداری طولانی‌مدت، عدم سمیت و همچنین فرآیند سهولت ساخت می‌تواند بخشی از مشکلات بیان شده را مرتفع سازند [9].

در میان انواع مختلف حسگرهای حساس به رطوبت، حسگرهای مبتنی بر اکسید فلزی نیمه‌هادی و اکسید

فلزی/پلیمری، به علت تنوع در انتخاب عناصر حساس، زمان پاسخ سریع، انعطاف‌پذیری در طراحی و مقرون‌به‌صرفه بودن مورد توجه قرار گرفته‌اند [10-11]. تری‌اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) یک نیمه‌هادی فلزی از نوع n با گاف انرژی eV 2/6 و از جمله اکسیدهای فلزی مورد استفاده در تولید حسگرهای رطوبتی است [12-13]. حسگرهایی که توسط اکسیدهای فلزی ساده ساخته می‌شوند، غالباً دارای محدودیت‌هایی مانند انتخاب‌گری و عدم پایداری طولانی‌مدت می‌باشند [14]. دوپینگ یکی از روش‌هایی است که می‌توان با به‌کارگیری آن، بر این مشکلات غلبه نمود و خصوصیات حسگر را اصلاح کرد. [15]. افزودن مقادیری از فلزات نجیب به‌عنوان دوپ‌کننده به لایه‌های فعال اکسید فلزی، موجب بهبود برهمکنش‌های انتخابی با گاز هدف می‌شود که نتیجه آن افزایش حساسیت حسگر و کاهش زمان پاسخ بوده و پایداری طولانی‌مدتی را به ارمغان می‌آورد [16-17].

استفاده از فیلم‌های متخلخل نسبت به فیلم‌های غیر متخلخل در ساختار اکسیدهای فلزی، یکی از روش‌های دیگر بهبود عملکرد حسگرهای رطوبتی مبتنی بر این مواد است. ایجاد تخلخل به دلیل افزایش سطح تماس مؤثر، حساسیت بالاتری را در مقابل رطوبت عرضه می‌نماید [18]. در واقع وجود تخلخل بین ذرات و همچنین توزیع اندازه این تخلخل از جمله عوامل تعیین‌کننده در خصوصیات حسگرهای رطوبتی است [19].

به منظور اندازه‌گیری دقیق میزان رطوبت، کنترل خصوصیات حسگرها شامل حساسیت، خطی بودن، تکرارپذیری، زمان پاسخ‌دهی، محدوده دینامیکی و ... امری ضروری است [6]. از بین پیکربندی‌های مختلف در طراحی حسگرهای حساس به رطوبت، حسگرهای نوع مقاوم‌تری رایج‌تر از انواع امپدانسی یا خازنی هستند [7]. این محبوبیت می‌تواند به دلیل ساختار ساده‌تر، انتخاب آزادانه‌تر عناصر حسگر در میان انواع مختلف موجود، هزینه کم، سازگاری با انواع مختلف مدارها و سهولت در ساخت و تنظیم اندازه‌گیری نسبت داده شود [8-9].

گردید که این حسگر با محتوای 20 درصد وزنی از نانوذرات  $WO_3$ ، حساسیت  $44/73 M\Omega/\%RH$ ، زمان پاسخ 10 ثانیه و بازیابی 15 ثانیه‌ای را از خود نشان می‌دهد که در مقایسه با حسگر PVP و  $WO_3$  خالص، عملکرد بهتری دارد [23].

این پژوهش در تلاش است تا حسگرهای رطوبتی بر مبنای میکروکره‌های نانومتخلخل تری‌اکسید تنگستن خالص و دوپ شده سطحی با نانوذرات نقره، تولید نماید. ساخت حسگر در دما و فشار محیط و همچنین کوشش جهت جایگزینی امیدانس به‌عنوان خروجی حسگر، بجای تغییرات اهمی و خازنی از مهم‌ترین نوآوری‌های تحقیق حاضر است.

## 2- مواد و روش تحقیق

### 2-1- مواد، روش سنتز و مشخصه‌یابی میکرو

#### کره‌های نانو متخلخل

در این تحقیق، به منظور تهیه میکروکره‌هایی با ساختار متخلخل نانویی، از اکسید تنگستن و نانوذرات نقره (با اندازه ذرات 35 nm و ریزساختار کروی شکل با خلوص 99/5٪)، ساخت شرکت US-nano و اسید هیدروکلریک 37٪، کلسیم کلرید، اسید نیتریک 67٪ ساخت شرکت مجلی و همچنین تنگستات سدیم ساخت شرکت مرک آلمان، اسیدسیتریک ساخت شرکت Panreac، هیدروکسید سدیم ساخت شرکت Applichem و اتانول ساخت کارخانه رازی استفاده گردید.

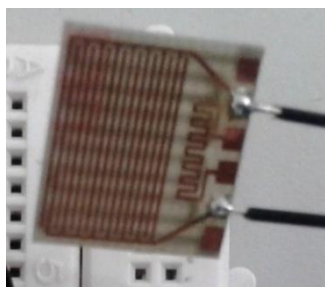
به منظور مشخصه‌یابی و بررسی مورفولوژی نانوساختارهای سنتز شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN (SEM) مدل MIRA3 و دستگاه پراش پرتوایکس (XRD) مدل Siemens D500 استفاده شد. همچنین ریزساختار نانوذرات نقره بکار گرفته شده، با استفاده از SEM، JEOL 5600 بررسی شد. به منظور بررسی میزان تخلخل و اندازه منافذ میکروکره‌ها از دستگاه آنالیز سطح ویژه و تخلخل سنج  $BET^5$  مدل Autosorb-1-mp ساخت شرکت Quanta Chrome بهره گرفته شد. همچنین به منظور اندازه‌گیری pH محلول از دستگاه AZ مدل 86502 ساخت کشور تایوان استفاده شد.

در راستای حل چالش‌های مطرح شده در زمینه حسگرهای رطوبتی و بهبود خواص آن‌ها تحقیقات گسترده‌ای صورت گرفته است [2]. پاندی و همکارانش<sup>1</sup> از جمله محققینی هستند که به بررسی خواص  $WO_3$  خالص و  $WO_3$  دوپ شده با نانوذرات نقره به روش شیمیایی نرم، جهت کاربرد در حسگر رطوبتی پرداختند. استفاده از دمای بالای  $700^\circ C$  و فشار 350 MPa جهت مونتاژ نانوذرات نقره به فضای متخلخل تری‌اکسید تنگستن از رویکرد اصلی این تحقیق بود. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که حسگرهای تولید شده با روش مذکور در محدوده رطوبت نسبی 20-90٪ دارای حساسیت  $2/14 M\Omega/\%RH$  می‌باشد [15]. در تحقیق دیگر، حسگر رطوبتی مبتنی بر نانوکامپوزیت  $PANI/WO_3$  طراحی شد که نتایج حاصل، نشان‌دهنده‌ی رفتار خطی حسگر در محدوده رطوبت نسبی 10-95٪ است [20]. همچنین گزارشی مبنی بر به‌کارگیری تری‌اکسید تنگستن<sup>2</sup> و فریت مس<sup>3</sup>، جهت بررسی عملکرد حسگرهای رطوبت خازنی و مقاومتی منتشر شده است که در آن، مشخص گردیده که گذردهی نسبی و رسانایی الکتریکی با تغییر رطوبت نسبی در محدوده 0-98٪ افزایش می‌یابد. این یافته اثبات می‌نماید که این ترکیب می‌تواند به‌عنوان ماده فعال برای حسگرهای حساس به رطوبت مطرح شود [21]. در یک کار تحقیقاتی، حسگر رطوبتی مبتنی بر اکسید روی/دی‌اکسید قلع ( $ZnO/SnO_2$ ) با عملکرد بالا، طراحی گردید [22]. نتایج این کار تجربی، ثابت کرد که کامپوزیت  $ZnO/SnO_2$  دارای سطح ویژه بزرگ تری نسبت به  $SnO_2$  خالص بوده و به سطح ماده کامپوزیتی اجازه می‌دهد تا آب بیشتری جذب کند. اکسید روی نیز به ایجاد فضای خالی غنی از اکسیژن بر روی سطح کامپوزیت کمک می‌کند که نتیجه این تغییرات در ساختار حسگر، استحصال زمان پاسخ و بازیابی کمتر (به ترتیب 35 و 8 ثانیه) و پایداری طولانی مدت، در محدوده رطوبت نسبی 11-95٪ با خطیت مطلوب است [22]. اخیراً حسگر حساس به رطوبت از نوع خازنی، مبتنی بر نانوکامپوزیت پلی‌وینیل پیرولیدون<sup>4</sup> و تری‌اکسید تنگستن ( $PVP/WO_3$ ) با موفقیت ساخته شد و مشاهده

شیمیایی مربوط به سنتز این میکروکره‌ها در پیوست 1 آورده شده است.

## 2-2- ساخت حسگر نانوکامپوزیتی بر پایه میکروکره‌های تری‌اکسید تنگستن / نانوذرات نقره

در این تحقیق دو نوع حسگر مبتنی بر تری‌اکسید تنگستن خالص و تری‌اکسید تنگستن دوپ شده با نانوذرات نقره تهیه گردید. به منظور تهیه محلول مبتنی بر تری‌اکسید تنگستن خالص، مقدار 0/05 g از پودر تری‌اکسید تنگستن سنتز شده در داخل 4 mL استون به مدت 30 دقیقه توسط دستگاه التراسونیک کاملاً پخش و پراکنده گردید. سپس الکتروود شانه‌ای در ته ظرف به صورت ساکن قرار گرفت تا مواد بر روی آن رسوب کند. پس از تبخیر استون، حسگر ساخته شده به مدت چند ساعت جهت خشک شدن در دمای محیط نگهداری شد. لازم به ذکر است که خشک کردن سریع، موجب ترک برداشتن لایه حسگر می‌شود. شکل 1، تصویری از الکتروود تهیه شده را نشان می‌دهد. همچنین برای تهیه محلول متشکل از میکروکره‌های تری‌اکسید تنگستن دوپ شده با نانوذرات نقره، نخست محلولی مطابق با روش مشروح تهیه شد. سپس مقدار 0/0005 g (1٪ وزنی) از پودر نانوذرات نقره (نسبت به میکروکره‌های متخلخل تری-اکسید تنگستن) خریداری شده در 4 mL استون به مدت 15 دقیقه توسط دستگاه التراسونیک پراکنده گردید. سپس دو محلول حاوی تری‌اکسید تنگستن و نانوذرات نقره با یکدیگر ترکیب گشته و مجدداً تحت همزدن قرار گرفتند تا آماده‌ی لایه‌نشانی روی الکتروودها شوند.

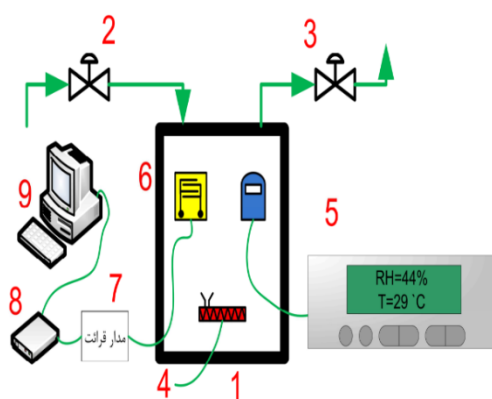


(الف)

برای سنتز میکروکره‌های متخلخل  $WO_3$ ، نخست 10 mL از محلول کلسیم کلرید 0/5 M به همراه 3 mL محلول اسیدسیتریک و 27 mL آب مقطر، توسط همزن مغناطیسی به مدت 5 دقیقه تحت همزدن قرار گرفتند. در ادامه، 10 mL محلول تنگستات سدیم 0/5 M به آهستگی به محلول فوق افزوده گشت. مقدار pH اولیه، توسط محلول‌های هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک 2 M برابر با 12 تنظیم گردید. با توجه به شرایط واکنش و ایجاد محصولات اسیدی و بازی در طی فرایند، پس از تهیه محلول 2 مولار از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید، به منظور تنظیم pH واکنش، از دستگاه pH متر استفاده گردید. لذا افزودن قطره به قطره از محلول‌های اسیدی و قلیایی تا رسیدن به pH مطلوب ادامه یافت. (به منظور کاهش pH محلول قلیایی از HCl و به منظور افزایش pH محلول اسیدی از NaOH استفاده گردید). با توجه به مرجع [24] با کاهش مقادیر pH از 12 به 8، هیچ تغییری در روند شکل‌گیری میکروکره‌ها مشاهده نمی‌گردد. لذا مقدار pH قابل قبول در شکل‌گیری میکروکره‌ها 12 می‌باشد. پس از اتمام همزدن، مخلوط به دست آمده در ظرف دربسته به مدت 24 ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. در نهایت رسوب سفید رنگی حاصل شد که توسط کاغذ صافی (سلولز استات-220 نانومتر) جمع‌آوری گشته و با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد. رسوب به دست آمده در دمای اتاق خشک گردید. همچنین به منظور دست‌یابی به میکروکره‌های تری‌اکسید تنگستن، ماده‌ی به دست آمده (که شامل اکسید تنگستن کلسیم بود) به مدت 24 ساعت در دمای اتاق در اسید نیتریک 8 M نگهداری شد. نیتریک اسید به دلیل دارا بودن خواص اکسیدکنندگی منجر به اکسایش  $CaWO_4$  شده و از طرفی  $WO_4$  حاصل نیز با اهدای یک اکسیژن به هیدروژن باقی‌مانده از نیتریک اسید، سبب خروج آب و پیدایش میکروکره‌های  $WO_3$  می‌شود. در پایان، مواد حاصل، به مدت 2 ساعت در دمای  $500^\circ C$  حرارت داده شد که نتیجه این فرایند، استحصال پودر زرد رنگ بود [24]. واکنش‌های

نرم‌افزار پروتئوس<sup>6</sup> شبیه‌سازی گردید. نرم‌افزار این تحقیق در Bascom AVR11 برنامه‌نویسی شده و همگردانی<sup>7</sup> گردید. همچنین کدهای برنامه تولید شده توسط برنامه TNM 2000 در ریزپردازنده AT mega32 برنامه‌ریزی و راه‌اندازی گردید.

برای جمع‌آوری و ذخیره اطلاعات حسگر رطوبتی بر حسب زمان، از کارت داده برداری ADAM4000 با ماژول ارتباطی AD-C4017 بهره‌گرفته شد. همچنین جهت طراحی و برنامه‌نویسی گرافیکی، از نرم‌افزار GENIDAQ Builder و نیز جمع‌آوری و مشاهده داده‌ها از نرم‌افزار GUNIDAQ Runtime استفاده شد. محیط نرم‌افزار برنامه‌نویسی شده جهت استخراج داده‌های حسگر در تصویر 1 پیوست آورده شده است. تغذیه مدارات الکترونیکی با منبع تغذیه سوئیچینگ<sup>8</sup> Megatek-30V و آزمون حسگر توسط دستگاه ولتاژمتری چرخه‌ای (CV) مدل Sama 500 صورت پذیرفت. همچنین از مولتی‌متر دیجیتال Modern Digital Multimeter GDM-356/451 و اسیلوسکوپ دیجیتال مدل Digital Storage Oscilloscope GDS-1000AUSeries و سیگنال ژنراتور GDS-3000Series در روند آزمون حسگر استفاده گردید. برای اندازه‌گیری پاسخ امپدانس حسگر ولتاژ 10 V با شکل مربعی با زمان 0/8 ثانیه اعمال و رفتار حسگر توسط اسیلوسکوپ ثبت گردید.



شکل (2): دستگاه ارزیابی رطوبت نسبی. 1- محفظه آزمون، 2- ورودی، 3- خروجی، 4- گرمکن، 5- حسگر مرجع هم‌زمان دما و رطوبت، 6- حسگر تحت آزمایش، 7- مدار قرائت حسگر، 8- رابط کامپیوتر و مدار قرائت، یا اسیلوسکوپ یا دستگاه CV و 9- کامپیوتر با نرم‌افزار مربوطه (GENIDAQ or FreeWave or Sama500).



(ب)



(ج)

شکل (1): حسگر ساخته شده. الف) الکتروود شانه‌ای قبل از لایه‌نشانی، ب) حسگر سالم، خشک شده در دمای محیط و ج) ایجاد ترک بر روی حسگر در اثر خشک کردن با دمای زیاد.

### 3-2- طراحی دستگاه آزمون حسگر رطوبت

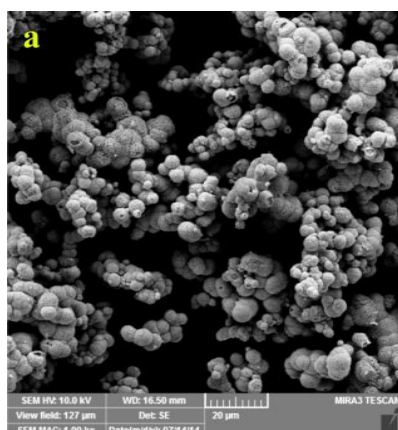
در شکل 2، دستگاه ارزیابی رطوبت نسبی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سیستم آزمون حسگر، متشکل از یک محفظه بسته‌ی دارای ورودی و خروجی هوای مرطوب می‌باشد که قابلیت اندازه‌گیری هم‌زمان دما و رطوبت را دارد. یک هیتر جهت حرارت دادن در زیر محفظه تعبیه شده است.

یک سیستم جمع‌آوری اطلاعات حاصل از حسگر برای زمان‌های طولانی طراحی گردیده است. این سیستم از مدار قرائت حسگر خازنی و مقاومتی، دستگاه مدار واسط و کامپیوتر به همراه نرم‌افزارهای مربوطه تشکیل شده است. همچنین به منظور آزمون و اندازه‌گیری پارامترهای مختلف، از حسگر مرجع SHT10، به همراه ریزپردازنده برای قرائت و نشان دادن هم‌زمان دما و رطوبت استفاده شده است. حسگر مورد نظر از یک قرارداد ارتباطی I<sup>2</sup>C جهت ارتباطی استفاده می‌کند و دما و رطوبت را به صورت داده بسته‌ای به ریزپردازنده ارسال می‌نماید. ریزپردازنده نیز پس از دریافت داده بسته‌ای و انجام زمان‌بندی‌های ارسال و دریافت مقادیر، دما و رطوبت را از روی داده‌ها استخراج و بر روی نمایشگر LCD نمایش می‌دهد. مدار نمایشگر دما و رطوبت در

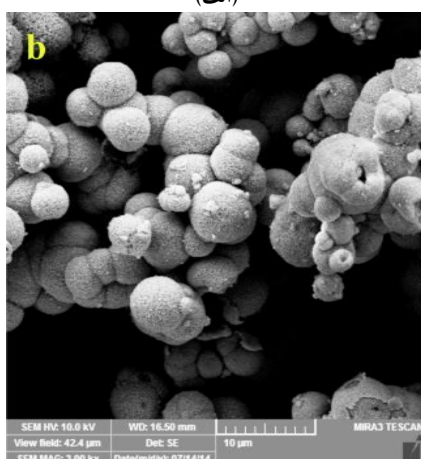
### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- آنالیزهای میکروسکوپی و طیف‌نگاری

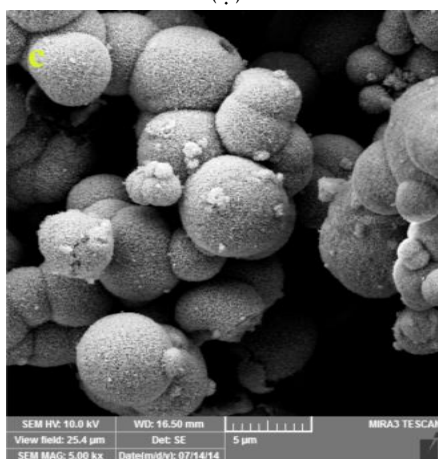
شکل 3، میکروگراف SEM نانوذرات نقره استفاده شده در پژوهش حاضر را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل نانوذرات استفاده شده در ابعاد تقریبی کوچک‌تر از 50 نانومتر می‌باشند. شکل 4 نیز میکروگراف‌های حاصل از بررسی مواد سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را نشان می‌دهد. در تصویر 4، کره‌هایی در اندازه‌های تقریبی 3 تا 7  $\mu\text{m}$  مشاهده می‌شوند که بعضاً به یکدیگر چسبیده‌اند و در مرکز متراکم هستند. تخلخل زیادی در سطح این ذرات کروی شکل وجود دارد که اندازه این تخلخل‌ها از 10 تا 60 nm متغیر است. وجود این تخلخل‌ها سبب می‌شود تا سطح مؤثر این ذرات افزایش یابد. انتظار می‌رود زمانی که این ذرات در معرض رطوبت قرار می‌گیرند، بخشی از آن وارد تخلخل‌ها شده و به دلیل سطح مجاورت بیشتر این ذرات در مقایسه با حالت بدون تخلخل، حساسیت حسگری بیشتر شود.



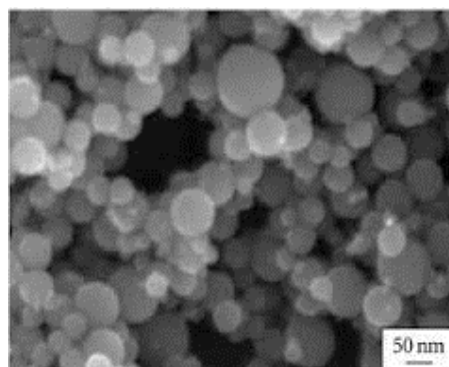
(الف)



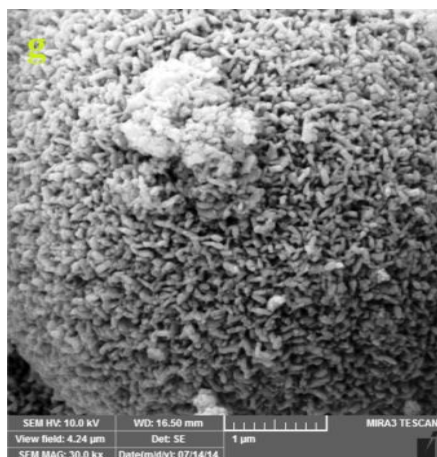
(ب)



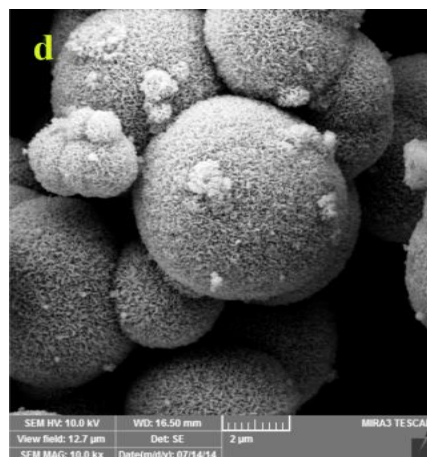
(پ)



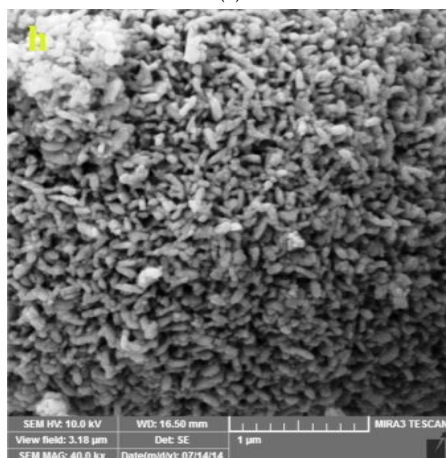
شکل (3): میکروگراف‌های SEM نانوذرات نقره استفاده شده در پژوهش حاضر.



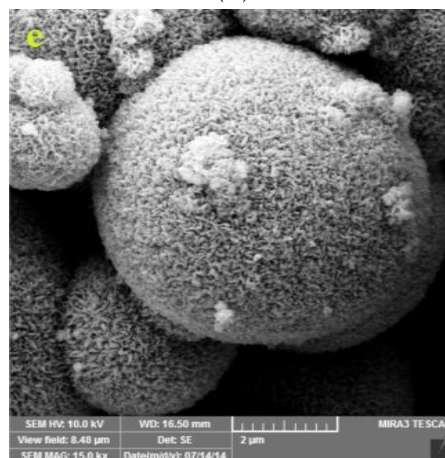
(د)



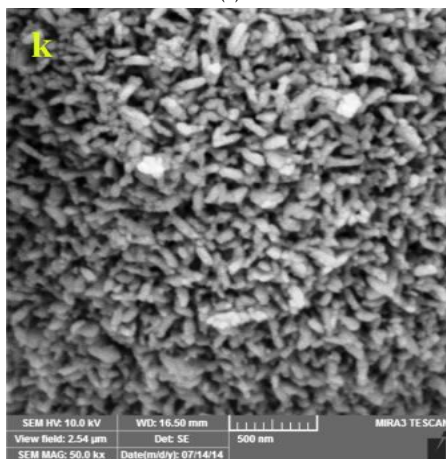
(ت)



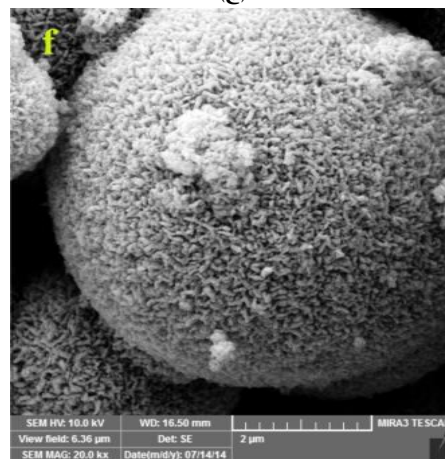
(ه)



(ج)

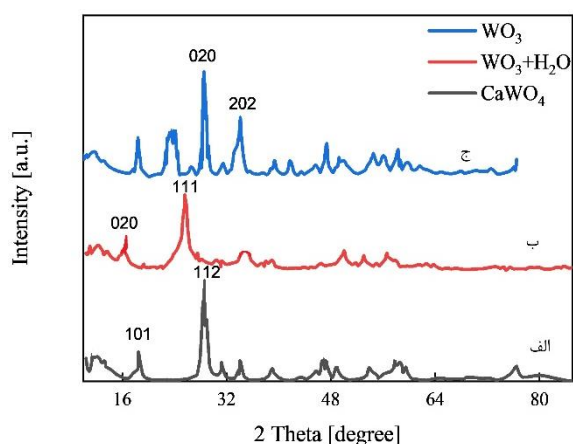


(و)

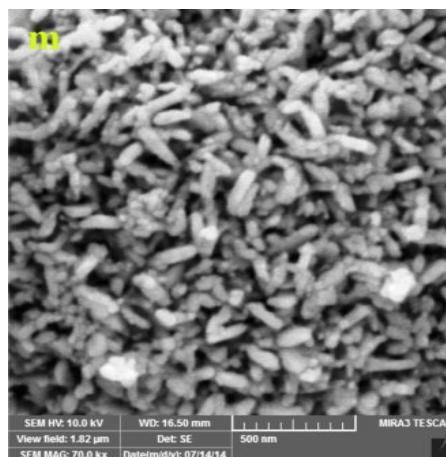


(ز)

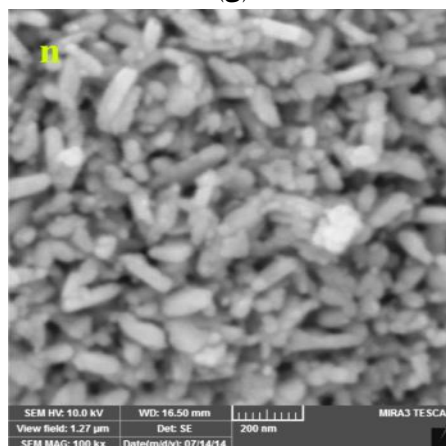
اشعه ایکس مورد آنالیز قرار گرفته‌اند. نتایج حاصل از تحلیل XRD نشان می‌دهد که مراحل سنتز به درستی پیش رفته است. شکل 5 الف بر اساس مرجع [24] نشان می‌دهد که ماده مورد مطالعه  $\text{CaWO}_4$  است. بر اساس گزارش این مرجع برای  $\text{CaWO}_4$ ، پیک‌هایی در زاویه  $2\theta = 19^\circ$  و  $2\theta = 28^\circ$  وجود دارد که دقیقاً منطبق بر یافته‌های مقاله کنونی است. در مورد  $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  که در شکل 5 ب گزارش گردیده است نیز مطابق مرجع [24] پیک‌هایی در زوایای  $2\theta = 17^\circ$  و  $2\theta = 25^\circ$  قابل مشاهده است. با توجه به همخوانی پیک‌های حاصل با این مرجع، اثبات می‌شود که محصول میانی سنتز نیز بر اساس روند صحیح شکل گرفته است. منحنی XRD مربوط به میکروکره‌های متخلخل تری‌اکسید تنگستن نیز نمایانگر پیک‌هایی در  $2\theta = 27^\circ$  و  $2\theta = 34^\circ$  می‌باشد که اثبات می‌کند نانوساختار متخلخل مشاهده شده در میکروسکوپ الکترونی روبشی قابل بسط به کل مواد سنتز شده است [15]. مقایسه الگوی XRD به دست آمده با مرجع [15] اثبات می‌نماید که نانوذرات نقره شکل گرفته‌اند. ادغام اتم‌های نقره در شبکه تری‌اکسید تنگستن، باعث توزیع بار در سلول می‌شود، به نحوی که پیوند W-O تشکیل شده در این حالت قوی‌تر (دارای پیوندهای کوتاه‌تر) از پیوند خالص است. در این حالت، دانه‌ها به‌طور محکم به خوشه‌های Ag متصل می‌گردند [24].



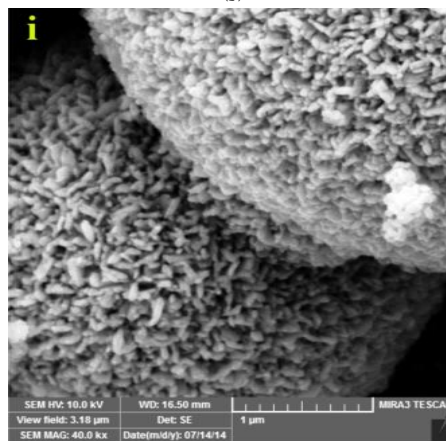
شکل (5): نمودارهای حاصل از آنالیز پراش اشعه X مواد اولیه و سنتز شده. الف)  $\text{CaWO}_4$ : ماده اولیه، ب)  $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ : ماده میانی سنتز و ج) میکروکره‌های نانو متخلخل  $\text{WO}_3$ : محصول نهایی سنتز شده.



(ا)



(ب)



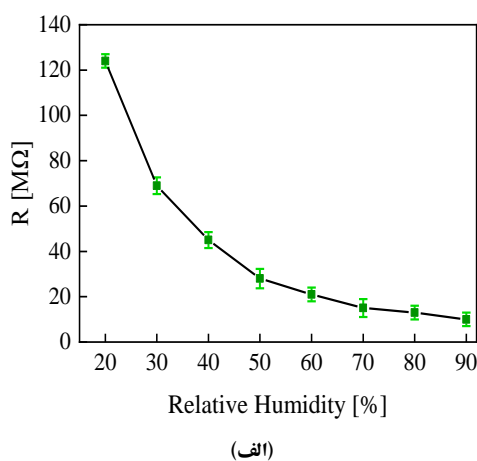
(ج)

شکل (4): میکروگراف‌های SEM میکروکره‌های نانو متخلخل تری‌اکسید تنگستن. (الف) تا (د) بزرگنمایی‌های مختلف از نانوساختارهای تولید شده را نشان می‌دهد.

شکل 5، نمودارهای حاصل از آنالیز طیف پراش اشعه ایکس (XRD) به دست آمده از  $\text{CaWO}_4$ ،  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  و  $\text{WO}_3$  را نشان می‌دهد.  $\text{CaWO}_4$  ماده آغازین و  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  محصول میانی سنتز است که جهت مقایسه تغییرات در طیف پراش



تغییرات مقاومت الکتریکی به رطوبت نسبی (پاسخ حسگر) برای حسگر ساخته شده از میکروکره‌های تری‌اکسید تنگستن که دارای تخلخل در مقیاس نانو هستند، در شکل 7 آورده شده است. در این شکل محور افقی، رطوبت نسبی و محور عمودی، مقاومت اهمی حسگر را نشان می‌دهد. در شکل 7 (الف) که مربوط به نمونه تری‌اکسید تنگستن خالص می‌باشد، مشاهده می‌شود که مقاومت در رطوبت‌های کمتر از 10٪، بسیار بالا بوده و در حدود  $180 \text{ M}\Omega$  است. با افزایش رطوبت محیط به 20٪، مقاومت اولیه شدیداً افت پیدا کرده است. مقدار تغییرات مقاومت در حدود 50٪ مقدار اولیه بوده و در رطوبت نسبی 20٪، مقاومت حسگر به حوالی  $90 \text{ M}\Omega$  تنزل یافته است. کاهش تدریجی مقاومت الکتریکی حسگر، با افزایش رطوبت نسبی تا 80٪ ادامه یافته است ولی از شدت تغییرات و شیب نمودار کاسته شده است. در رطوبت نسبی 85٪، مقاومت الکتریکی به عدد صفر نزدیک شده است و پدیده اتصال کوتاه در این سطح از رطوبت قابل مشاهده است. عملکرد نمودار در کل بازه مطالعه شده خطی نیست. محدوده عملکرد خطی حسگر در بازه‌های جداگانه 20 تا 50٪ و 50 تا 90٪ از رطوبت نسبی مورد واکاوی قرار گرفته است.

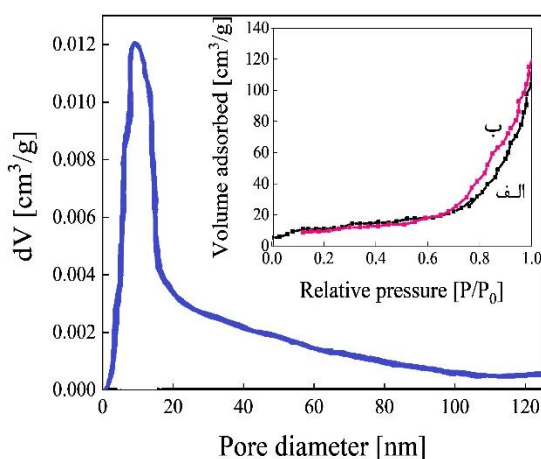


(الف)

## 2-3- نتایج آزمون BET برای تعیین اندازه و تعیین

### سطح ویژه میکروکره‌ها

آنالیز BET برای مطالعه خواص بافتی میکروکره‌های تری‌اکسید تنگستن انجام شد. این آنالیز بر اساس جذب و واجذب گاز نیتروژن عمل می‌نماید. افزایش تدریجی فشار گاز در هر مرحله، حجم گاز جذب شده و کاهش فشار میزان واجذب گاز را نمایان می‌کند. بر این اساس، شکل 6 منحنی الف، ایزوترم جذب و منحنی ب، میزان واجذب گاز  $\text{N}_2$  را در میکروکره‌های  $\text{WO}_3$  را نشان می‌دهد. این ایزوترم از نوع IV بوده (نسبت P/P0 در محدوده 0/8-1 قرار گرفته است) که نشان‌دهنده وجود بافت متخلخل در نمونه است. سطح ویژه به دست آمده در این آزمون 43/9 مترمربع بر گرم است. علاوه بر این، نمودار توزیع اندازه منافذ (داخل شکل 6) بر اساس روش BJH<sup>9</sup> به وضوح نشان می‌دهد که منافذ در ناحیه مزوپور قرار دارد. همچنین استنباط می‌گردد که میکروکره‌های  $\text{WO}_3$  دارای سطح ویژه بزرگی هستند که عمدتاً به دلیل وجود مزوپورهای تعبیه شده در سطوح کره‌ها است. با این حال، سطح ویژه ذرات  $\text{WO}_3$  رایج، تنها 7/96 مترمربع بر گرم است که بسیار کمتر از سطح میکروکره‌های متخلخل سنتز شده است [24].

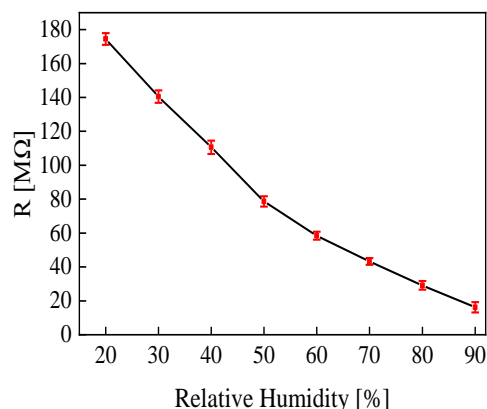


شکل (6): منحنی توزیع اندازه منافذ و شکل داخلی مربوط به الف) ایزوترم جذب و ب) ایزوترم واجذب گاز نیتروژن در مطالعه خواص بافتی میکروکره‌های  $\text{WO}_3$ .

## 3-3- نتایج ارزیابی عملکرد حسگر رطوبتی

### 1-3-3- پاسخ مقاومتی حسگر

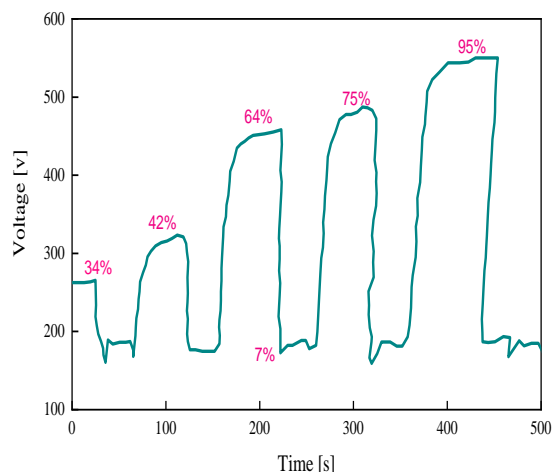
موفقیت توانسته است از نظر خصوصیت اهمی، موجب بهبود حساسیت حسگر شود [15]. به نظر می‌رسد روش مونتاژی دنبال شده در مرجع [15] که با اعمال فشار و دمای بالا همراه است، اولاً موجب تخریب بخشی از نانو حفرات شده و ثانیاً شرایط برای تشکیل کلوخه‌های ثانویه نانوذرات نقره فراهم شده است. آنچه از منحنی شکل 7 مشخص است، این است که پاسخ به نسبت شکل الف و ب، غیرخطی تر شده ولی حساسیت به شدت افزایش پیدا کرده است. دوپینگ سطحی نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی توسط نانوذرات فلزی، با دو مکانیزم الکترونیکی و شیمیایی باعث افزایش حساسیت حسگر می‌شود که در عمل نیز همین نتیجه استحصال گردیده است. بهبود مختصر در میزان حساسیت در نمونه تری‌اکسید تنگستن خالص، احتمالاً به دلیل تداخل مناسب سطح و مورفولوژی مناسب به صورت ساختار چند طبقه است که اجازه می‌دهد رطوبت بهتر به منافذ سطح حسگر نفوذ کند [25]. این پدیده را می‌توان به این صورت تفسیر نمود که افزایش رسانایی نمونه با محدوده‌ی پایین تری از رطوبت نسبی به دلیل جذب مولکول‌های آب روی سطح کره‌ها با نانوحفره‌ها، روی داده است. تداخل بیشتر نیز موجب افزایش نسبت سطح به حجم شده و سرعت انتشار را بالا می‌برد [18]. از سویی دیگر، دوپینگ سطحی، موجب اصلاح سطح حساس حسگر شده و مواد افزودنی نظیر فلزات نجیب یا اکسیدهای فلزات واسطه از طریق حساس‌سازی شیمیایی و الکترونیکی موجب افزایش حساسیت حسگر می‌شوند [16]. در حساس‌سازی الکترونیکی دوپه‌های چسبیده به سطح، به صورت گیرنده‌های قوی الکترون عمل می‌کنند و متعاقباً یک ناحیه تخلیه بزرگ نزدیک سطح مشترک تشکیل داده و به محض انجام واکنش سطح با گاز کاهنده، حالت کاهش یا پتانسیل شیمیایی، تغییر می‌کند و الکترون‌های گیر افتاده در این ناحیه به سمت توده ماده آزاد شده و باعث افزایش قابل توجه در رسانایی می‌شوند [26]. در حساس‌سازی شیمیایی مکانیزم فقط به واکنش‌های تجزیه در سطح برمی‌گردد که به وسیله آن مواد افزوده شده به صورت یک کاتالیست عمل نموده و خود بدون تغییر باقی می‌مانند.



(ب)

شکل (7): پاسخ مقاومتی حسگر به رطوبت نسبی در حسگرهای تهیه شده با الف) تری‌اکسید تنگستن خالص در بازه رطوبت نسبی 20-50٪ و ب) تری‌اکسید تنگستن دوپ شده با نقره در بازه رطوبت نسبی 50-20٪.

پاسخ حسگر و رفتار خطی مربوط به تری‌اکسید تنگستن دوپ شده سطحی با نانوذرات نقره در شکل 7 (ب) آورده شده است. در این نمودار مشابه با نمونه تری‌اکسید تنگستن خالص مشاهده می‌گردد که از بازه رطوبت نسبی 20-50٪، کاهش سریعی در مقدار مقاومت وجود دارد، در حالی که در محدوده رطوبت نسبی 50-90٪ کاهش مقاومت تدریجی و ناچیز است. برای بررسی دقیق‌تر یافته‌ها، در جدول 1 مقادیر کمی حساسیت برای نمونه تری‌اکسید تنگستن خالص و دوپ شده در دو بازه مستقل رطوبت نسبی 20-50٪ و 50-90٪ استخراج گردیده و با خصوصیات نمونه‌های پیشین مقایسه شده است [15]. در محدوده 50-20٪ حساسیت نمونه تری‌اکسید تنگستن خالص در مقایسه با نمونه مرجع [15] افزایش بسیار جزئی نشان می‌دهد. از آنجایی که روند کاملاً مشابهی در سنتز مواد دنبال شده است، این انطباق نتایج طبیعی است. در مورد نمونه دوپ شده با نانوذرات نقره، حساسیت در این بازه  $[M\Omega/\%RH]$  4/4 به دست آمده است که در مقایسه با نمونه مرجع [15] در حدود 7٪ بهبود نشان می‌دهد. در محدوده 50-90٪ نیز شرایطی مشابه حاکم است با این تفاوت که میزان بهبود حساسیت برای نمونه دوپ شده نسبت به مرجع [15] در حدود 5٪ است. نتایج کنونی اثبات می‌نماید که روش مونتاژ دنبال شده برای نانوذرات نقره در حفره‌های متخلخل، با



شکل (8): پاسخ آنی حسگر تری اکسید تنگستن دوپ شده با نانوذرات نقره به مقادیر مختلف رطوبت.

### 2-3-3- پاسخ خازنی حسگر

پاسخ‌های خازنی حسگر نیز به‌عنوان یک اثر جانبی از پاسخ اصلی حسگر بررسی گردید که نتایج در شکل 9 گزارش گردیده است. ملاحظه می‌شود که ظرفیت خازنی حسگر در رطوبت‌های بالا به شدت افزایش می‌یابد. در شکل 9 الف که مربوط به نمونه تری اکسید تنگستن خالص است، مشاهده می‌شود تا رطوبت نسبی 70٪، شارژ بار در روی حسگر اندک و در حدود 980 Pf است ولی در رطوبت 70٪، به صورت آنی ظرفیت خازنی شدیداً فزونی یافته و یک رفتار نمایی را از خود نشان می‌دهد. در شکل 9 ب نیز که مربوط به حسگر دوپ شده با نانوذرات نقره است، روندی مشابه مشاهده می‌شود، با این تفاوت که در این نوع حسگر، ظرفیت خازنی به مراتب کمتر از نمونه دوپ نشده است. مقایسه ظرفیت خازنی در رطوبت 90٪ نشان می‌دهد که ظرفیت نمونه دوپ نشده در حدود 2/5 برابر بیشتر است. قرارگیری نانوذرات ابررسانای نقره در فضای متخلخل سطوح میکروکره‌های اکسید فلز تنگستن بهبود هدایت الکتریکی را به همراه دارد [27] که این موضوع از شارژ بیشتر بارهای الکتریکی بر روی آن‌ها جلوگیری می‌کند.

خوشه‌ها<sup>10</sup> به‌صورت مکان‌های جذب‌کننده و فعال‌کننده برای مولکول‌های گاز هدف عمل کرده و متعاقباً ذرات گاز فعال شده را به اکسیژنی که قبلاً جذب شده می‌رسانند؛ بنابراین متوسط سطح پوشش اکسیژن کاهش یافته و به تبع آن رسانایی افزایش می‌یابد [16].

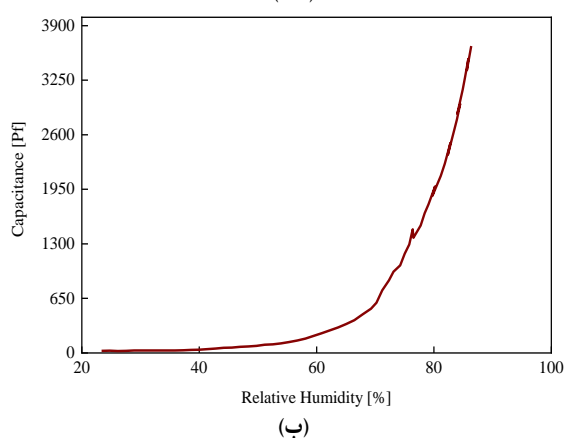
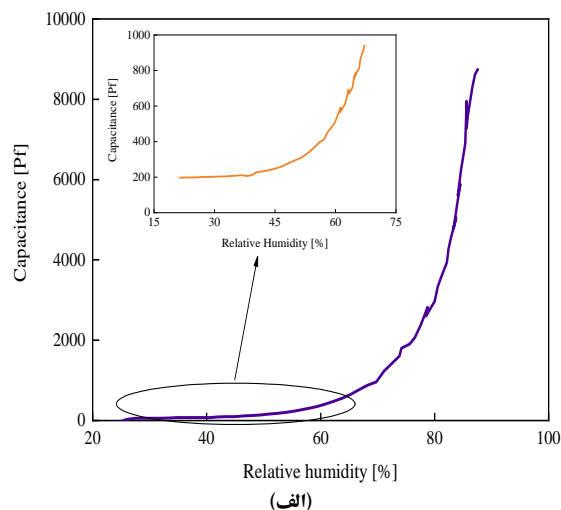
جدول (1): مقایسه خصوصیات فیزیکی حسگر تهیه شده با نمونه مشابه.

حساسیت حسگر	حساسیت حسگر	حساسیت حسگر	حساسیت حسگر
WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> +Ag
خالص	WO <sub>3</sub> +Ag	خالص	WO <sub>3</sub> +Ag
گزارش شده در مرجع [15]	در پژوهش حاضر	گزارش شده در مرجع [15]	در مرجع [15]
3/26	4/4	3/26	4/13
1	0/68	3/26	0/65

با توجه به عملکرد مطلوب حسگر دوپ شده با نانوذرات نقره از نظر خطیت و حساسیت، پاسخ این حسگر به میزان مشخصی از رطوبت مورد ارزیابی قرار گرفته و در شکل 8، آورده شده است. برای اعمال آنی رطوبت به حسگر، رطوبت توسط گاز نیتروژن از محفظه تخلیه شده و به حدود 10٪ رسید، سپس رطوبت تا میزان معلوم وارد سیستم شد. سطح رطوبت محفظه‌ی آزمون، توسط حسگر مرجع اندازه‌گیری شد. سپس به صورت آنی و لحظه‌ای حسگر ساخته شده در معرض رطوبت محفظه قرار گرفت. حسگر بلافاصله به رطوبت پاسخ داده و سیگنال جریان آن افزایش یافت. زمان نزول<sup>11</sup> حسگر بسیار سریع بوده ولی برای اوج‌گیری<sup>12</sup> و رسیدن به بیشینه مقدار مقاومت اهمی اندکی زمان نیاز است. تأخیر به وجود آمده در زمان اوج‌گیری به دو عامل می‌تواند نسبت داده شود: الف) خصوصیت خازنی حسگر که سبب می‌شود بخشی از زمان، صرف شارژ الکتریکی حسگر شود. ب) عدم اعمال آنی رطوبت و پر کردن محفظه به صورت لحظه‌ای که تأخیر زمانی را در فرایند به دنبال دارد، هر چند در انجام این آزمون محفظه بسیار کوچک انتخاب شده بود تا از طولانی شدن این تأخیر جلوگیری شود.

گردید. مقادیر به دست آمده برای زمان‌های پاسخ و بازگشت نسبت به نمونه‌های گزارش شده مشابه در مراجع بهبود چشمگیری دارد [15 و 20]. در مرجع [25] زمان پاسخ، 95 ثانیه و زمان برگشت 480 ثانیه گزارش شده است که پس از دوپینگ، این زمان به 72 ثانیه و 276 ثانیه کاهش یافته است. سهمی از این بهبود، مرهون ساختار حسگر و سهمی از آن به دلیل نانوساختارهای متخلخل چند طبقه است. یکی از دلایل برای بهبود ایجاد شده می‌تواند به تأثیر نانوذرات نقره استفاده شده نسبت داده شود. استفاده از مواد آمورف<sup>13</sup> یا حتی نانوذرات به‌عنوان لایه حسگر، فشردگی و به هم چسبیدگی ذرات را به دنبال دارد و سبب می‌شود تا گاز به سختی به داخل ساختار نفوذ کند و زمان بیشتری برای نفوذ به داخل زوایای ساختار نیاز باشد [30]. حال گازی که به داخل ساختار نفوذ کرده، به دلیل گرماگیر بودن فرآیند واجذب، نیازمند زمان طولانی‌تری برای واجذب و بیرون آمدن از ساختار است [31]. از طرف دیگر، ساختار متخلخل چند طبقه سنتز شده که شامل میکروکره‌های نانومتخلخل است، موجب می‌شود که همواره راه‌های مناسبی برای ورود و خروج رطوبت فراهم باشد. لذا زمان پاسخ و بازگشت با این ساختار به شدت کاهش می‌یابد. همچنین لایه‌نشانی روی سطح الکتروود شانه‌ای باعث می‌شود که یک سطح باز بین گاز و حسگر وجود داشته باشد که این مهم نیز به نوبه خود باعث افزایش زمان پاسخ‌دهی حسگر می‌شود [15].

طبیعتاً به ازای رطوبت‌های کمتر، پاسخ نیز سریع‌تر و زمان بازگشت کمتر از زمان اوج‌گیری خواهد بود [25]. اختلاف در زمان پاسخ و زمان بازگشت، احتمالاً به این دلیل است که مولکول‌های آب که به بخش‌های عمیق‌تر نانوساختار نفوذ می‌کنند، برای خارج شدن از ساختار به زمان بیشتری نیاز دارند. از آنجا که واجذب<sup>14</sup> فرایندی گرماگیر است، زمان بیشتری طول می‌کشد تا بخار آب واجذب شود، بنابراین همیشه زمان برگشت حسگر از زمان پاسخ آن بیشتر است [30].

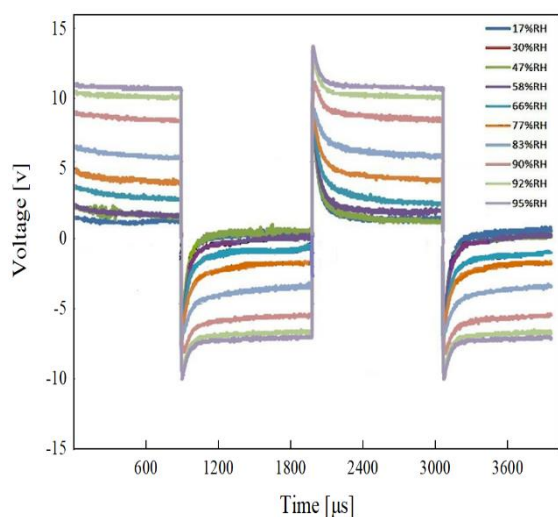


شکل (9): پاسخ ظرفیت خازنی حسگرهای مطالعه شده به تغییرات درصد رطوبت نسبی. الف) پاسخ خازنی تری‌اکسید تنگستن و ب) پاسخ خازنی تری‌اکسید تنگستن دوپ شده با نانوذرات نقره.

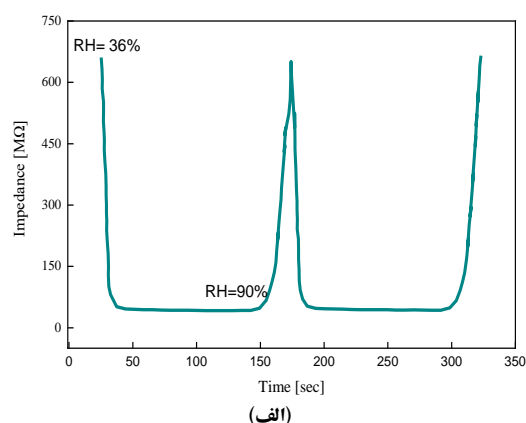
### 3-3-3- پاسخ زمانی حسگر

نمودار پاسخ زمانی توسط دستگاه SAMA 500 با تکنیک CPC، با اعمال ولتاژ ثابت 5 ولت و اندازه‌گیری جریان حسگر به دست آمد. نحوه گزارش زمان پاسخ و زمان برگشت مطابق با مرجع [28] انجام شده است. پاسخ زمانی حسگر مدت زمانی است که حسگر، در پاسخ به افزایش گاز (که در این تحقیق رطوبت است) از 10% به 90% را نشان می‌دهد [29]. بر اساس شکل 10، زمان پاسخ برای حسگر تری‌اکسید تنگستن دوپ شده با نقره، حدود 2 ثانیه و زمان برگشت حدود 7 ثانیه است. با توجه به اینکه در هنگام مقایسه، حساسیت و خطیت بالا مربوط به حسگر تری‌اکسید تنگستن دوپ شده با نقره به دست آمده است، لذا از مطالعه پاسخ زمانی حسگر تری‌اکسید تنگستن خالص صرف‌نظر

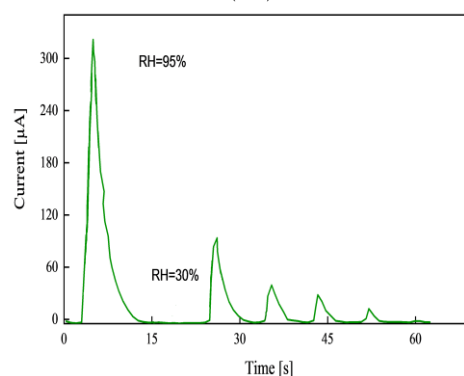
می‌شود. در واقع حسگر رطوبتی ساخته شده، قابلیت برگشت پذیری داشته و پس از هر بار اعمال رطوبت و تخلیه مجدد، به مقدار اولیه خود بازمی‌گردد. اعمال تغییر در میزان ولتاژ تأثیری بر میزان امپدانس و حساسیت نداشته و طیف‌های امپدانس دارای تغییرات ناچیزی برای تمام ولتاژهای اندازه‌گیری شده بر مبنای درصد رطوبت نسبی می‌باشند. از این رو میزان رسانایی در اکسید فلزی نمونه ثابت و مطابق با قوانین اهم است. تغییرات امپدانس با افزایش رطوبت در شکل 11 به خوبی مشهود است؛ و همواره در یک رطوبت ثابت بدون تغییر باقی می‌ماند.



شکل (11): پاسخ حسگر رطوبت ساخته شده به پالس مربعی به ازای رطوبت‌های مختلف.



(الف)



(ب)

شکل (10): (الف) نمودار پاسخ زمانی با تکنیک CPC و با اعمال ولتاژ ثابت 5 ولت (ب) نمودار پاسخ زمانی به ازای رطوبت‌های مختلف.

در حسگرهای مقاومتی، افزایش خاصیت خازنی، باعث بروز تأخیر در زمان اوج‌گیری شده و اندازه‌گیری را با خطا مواجه می‌سازد [32] و از سویی دیگر در حسگرهای خازنی نیز، مقاومت نشستی به‌عنوان عامل خطا در اندازه‌گیری نهایی محسوب می‌شود [33]. بنابراین می‌توان با اعمال یک پالس، مقادیر پاسخ خازنی و مقاومتی را به دست آورد. لذا در این تحقیق علاوه بر بررسی خاصیت خازنی و مقاومتی حسگر و برطرف نمودن خطاهای ذکر شده، خاصیت امپدانسی نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. همان‌طوری که در شکل 11، مشاهده می‌شود با اعمال یک پالس مربعی به حسگر ساخته شده در رطوبت‌های مختلف، روندی مانند شارژ و دشارژ خازن مشاهده می‌شود. در لحظه اول پالس، خازن به صورت اتصال کوتاه بوده و مقاومت موازی خود را بی‌اثر می‌کند. به تدریج که خازن شارژ می‌شود، این مقاومت موازی وارد مدار می‌شود و پس از شارژ کامل خازن، امپدانس زمان که برابر با جمع دو مقاومت سری و موازی است، بی‌نهایت

#### 4- نتیجه‌گیری

هدف کلی از این تحقیق، طراحی و ساخت حسگر حساس به رطوبت بر پایه نانوساختار متخلخل تری‌اکسید تنگستن و بررسی اثر دوپ‌کننده‌ی نانوذرات نقره با روش مونتاژ رسوب‌دهی در دمای محیط، بر خصوصیات حسگر ساخته شده است. نتایج ارزیابی و مشخصه‌یابی از حسگرهای ساخته شده را می‌توان به شکل زیر خلاصه نمود:

1- ارزیابی‌ها نشان داد وجود مورفولوژی متخلخل، اجازه نفوذ بهتر رطوبت را به منافذ سطح حسگر می‌دهد و به واسطه وجود این نوع ساختار، همواره راه مناسبی برای ورود و

- [7] Z. Wu, J. Yang, X. Sun, Y. Wu, L. Wang & G. Meng, "An excellent impedance-type humidity sensor based on halide perovskite CsPbBr<sub>3</sub> nanoparticles for human respiration monitoring", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 337, pp. 129772, 2021.
- [8] R. A. Shaukat, M. U. Khan, Q. M. Saqib & M. Y. Chougale, "All range highly linear and sensitive humidity sensor based on 2D material TiSi<sub>2</sub> for real-time monitoring", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 345, pp. 130371, 2021.
- [9] N. Li, X. D. Chen, X. P. Chen & X. Ding, "Ultra-high sensitivity humidity sensor based on MoS<sub>2</sub>/Ag composite films", *IEEE Electron Device Letters*, vol. 38, no. 6, pp. 806-809, 2017.
- [10] G. Eranna, B. C. Joshi & D. P. Runthala, "Oxide materials for development of integrated sensors a comprehensive review", *Crit Sol State Mater Sci*, vol. 29, no. 3-4, pp. 111-188, 2004.
- [11] M. Yaseen, O. Ammara, W. Ahmad & M. Shakir, "Preparation of titanium carbide reinforced polymer based composite nanofibers for enhanced humidity sensing", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 332, pp. 113201, 2021.
- [13] K. J. Choi & H. W. Jang, "One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: review and issue", *Sensors*, vol. 10, no. 4, pp. 4083-4099, 2010.
- [13] ح. صالحی وزیری، ع. شکوه فر و س. س. سید افقهی، "بررسی خواص میکروساختاری و مکانیکی نانوکامپوزیت پایه آلومینیوم تقویت شده با نانوذرات دی سولفید تنگستن"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره 14، شماره 1، صفحه 1-13، 1399.
- [14] A. Vijayan, M. Fuke, R. Hawaldar & M. Kulkarni, "Optical fibre based humidity sensor using Co-polyaniline clad", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, no. 1, pp. 106-112, 2008.
- [15] N. K. Pandey, K. Tiwari & A. Roy, "Ag doped WO<sub>3</sub> nano material as relative humidity sensor", *IEEE Sensors Journal*, vol. 11, no. 11, pp. 2911-2918, 2011.
- [16] G. Korotcenkov, "Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: status report," *Sensors and Actuators B*, vol. 121, no. 2, pp. 664-678, 2007.
- [17] س. م. کاظم‌زاده، م. ر. واعظی، س. م. م. هادوی و م. اسفنده، "فرآوری و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت پلی‌یورتان/نقره با استفاده از خروج رطوبت فراهم بوده که موجب بهبود خصوصیات حسگر می‌شود.
- 2- بررسی‌ها نشان داد که ظرفیت خازنی و تغییرات اهمی نمونه‌های دوپ شده با نانوذرات نقره، می‌تواند معیاری برای خروجی حسگر در نظر گرفته شود ولی با توجه به بررسی‌های تکمیلی معین گردید که استفاده از فاکتور تغییرات امپدانس با حذف خطاهای ذاتی مناسب تر است.
- 3- نتایج اندازه‌گیری‌ها نشان داد که پاسخ زمانی حسگر 2 ثانیه و زمان بازیابی آن حدود 7 ثانیه می‌باشد که در مقایسه با کارهای مشابه به ترتیب بهبود 37/5 و 41/4 برابری را نشان می‌دهد.
- 4- حساسیت حسگر در محدوده رطوبت نسبی 50-20%، 4/4MΩ/%RH و در محدوده رطوبت نسبی 90-50%، 0/68MΩ/%RH به دست آمد که نسبت به نمونه‌های پیشین به ترتیب در حدود 7 و 5٪ بهبود نشان می‌دهد.
- ### 5- مراجع
- [1] H. Farahani, R. Wagiran & M. N. Hamidon, "Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies", *Sensors*, vol. 14, no. 5, pp. 7881-7939, 2014.
- [2] H. Bernstein, "Humidity Sensors", In *Measuring Electronics and Sensors*, Springer, vol. 0, pp. 309-336, 2022.
- [3] T. Delipinar, A. Shafique, M. S. Gohar & M. K. Yapici, "Fabrication and materials integration of flexible humidity sensors for emerging applications", *ACS omega*, vol. 6, no. 13, pp. 8744-8753, 2021.
- [4] M. T. S Chani, "Fabrication and characterization of chitosan-CeO<sub>2</sub>-CdO nanocomposite based impedimetric humidity sensors", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 194, pp. 377-383, 2022.
- [5] B. Kulwicki, "Humidity Sensors", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 4, pp. 697-708, 1991.
- [6] H. Niu, W. Yue, Y. Li, F. Yin, S. Gao & C. Zhang, "Ultrafast-response/recovery capacitive humidity sensor based on arc-shaped hollow structure with nanocone arrays for human physiological signals monitoring", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 334, pp. 129637, 2021.

Novel Magnetism, vol. 24, no. 4, pp. 1241-1244, 2011.

[28] M. T. S. Chani, K. S. Karimov, F. A. Khalid & S. A. Moiz, "Polyaniline based impedance humidity sensors", Solid State Sciences, vol. 18, pp. 78-82, 2013.

[29] M. Zhang, T. Ning, S. Zhang, Z. Li & Z. Yuan, "Response time and mechanism of Pd modified TiO<sub>2</sub> gas sensor", Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 17, pp. 149-154, 2014.

[30] D. Saha, R. Giri, K. K. Mistry & K. Sengupta "Magnesium chromate-TiO<sub>2</sub> spinel tape cast thick film as humidity sensor", Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 107, no. 1, pp. 323-331, 2005.

[31] U. Ulusoy, S. Şimşek & Ö. Ceyhan, "Investigations for modification of polyacrylamide-bentonite by phytic acid and its usability in Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorption", Adsorption, vol. 9, no. 2, pp. 165-175 2003.

[32] I. Rahim, M. Shah & A. Khan, "Capacitive and resistive response of humidity sensors based on graphene decorated by PMMA and silver nanoparticles", Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 267, pp. 42-50, 2018.

[33] M. A. Najeeb, Z. Ahmad & R.A. Shakoor, "Organic thin-film capacitive and resistive humidity sensors: a focus review", Advanced Materials Interfaces, vol. 5, no. 21, pp. 1800969, 2018.

تابش‌دهی امواج ماکروویو"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره 12، شماره 4، صفحه 105-116، 1397.

[18] A. Salehi, D. J. Kalantari, B. Singh & A. Goshtasbi, "Rapid response of Au/porous-GaAs humidity sensor at room temperature", Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, IEEE, pp. 125-128, 2006.

[19] J. Shah, R. K. Kotnala, B. Singh & H. Kishan, "Microstructure-dependent humidity sensitivity of porous MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> ceramic", Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 128, no. 1, pp. 306-311, 2007.

[20] N. Parvatikar, S. Jain & S. Khasim, "Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/WO<sub>3</sub> composites", Sensors and Actuators B: Chemical vol. 114, no. 2, pp. 599-603, 2006.

[21] F. Tudorache, "Investigations on microstructure, electrical and magnetic properties of copper spinel ferrite with WO<sub>3</sub> addition for applications in the humidity sensors", Superlattices and Microstructures, vol. 116, pp. 131-140, 2018.

[22] F. Li, P. Li & H. Zhang, "Preparation and Research of a High-Performance ZnO/SnO<sub>2</sub> Humidity Sensor", Sensors, vol. 22, no. 1, pp. 293, 2021.

[23] H. U. Khan, M. Tariq & M. Shah, "Designing and development of polyvinylpyrrolidone-tungsten trioxide (PVP-WO<sub>3</sub>) nanocomposite conducting film for highly sensitive, stable, and room temperature humidity sensing", Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 134, pp. 106053, 2021.

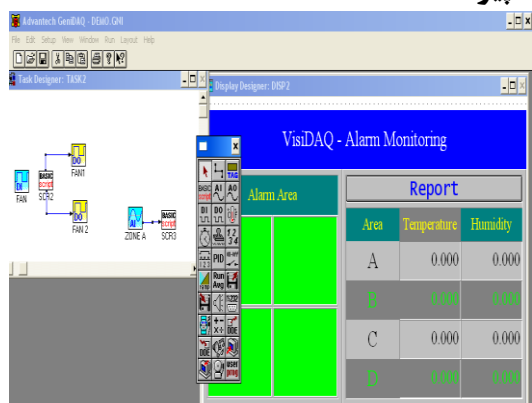
[24] L. Zhang, X. Tang, Z. Lu, Z. Wang, L. Li & Y. Xiao, "Facile synthesis and photocatalytic activity of hierarchical WO<sub>3</sub> core-shell microspheres", Applied Surface Science, vol. 258, no. 5, pp. 1719-1724, 2011.

[25] N. K. Pandey, K. Tiwari, A. Roy & A. Mishra, "Ag-Loaded WO<sub>3</sub> Ceramic Nanomaterials: Characterization and Moisture Sensing Studies", International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 10, no. 1, pp. 150-159, 2013.

[26] H. J. Kim & J. H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors", Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 192, pp. 607-627, 2014.

[27] V. Bartůněk & O. Smrčková, "Preparation of the silver-superconductor composite by deposition of the silver nanoparticles in the bismuth cuprate superconductor", Journal of Superconductivity and

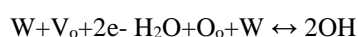
## 6- پیوست



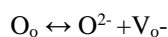
شکل (1): تصویری از محیط نرم‌افزار GENIDAQ builder که پنجره سمت راست محیط طراحی گرافیک و پنجره سمت چپ محیط برنامه‌نویسی می‌باشد.

## - تحلیل و بررسی واکنش‌های شیمیایی موجود در سنتز

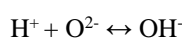
واکنش می‌دهد:



که  $O_o$  اکسیژن شبکه و  $V_o$  جای خالی تولید شده در محل اکسیژن با توجه به واکنش زیر:



**مرحله دوم:** اکسیژن دو ظرفیتی که از شبکه جدا شده با  $H^+$  حاصل از تجزیه مولکول آب واکنش انجام داده به فرم زیر درمی‌آید:

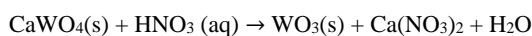
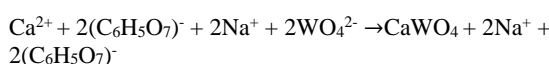
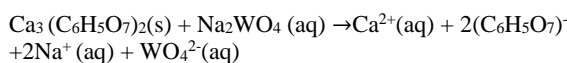
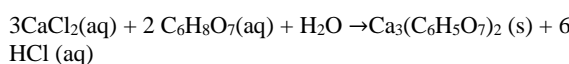


$WO_3$  اوربیتال خالی الکترون دارد؛ بنابراین به دلیل این واکنش، الکترون در سطح  $WO_3$  جمع شده و متعاقباً رسانایی حسگر متناسب با افزایش رطوبت افزایش می‌یابد [16].

## 7- پی‌نوشت

- [1] Pandey
- [2] Tungsten Trioxide
- [3] Ferrite Copper
- [4] Polyvinylpyrrolidone
- [5] Brunauer-Emmett - Teller Surface Area and Porosity Analyzer (BET)
- [6] Proteus
- [7] Compile
- [8] Switching
- [9] Barrett-Joyner-Halenda
- [10] Clusters
- [11] Rise Time
- [12] Fall Time
- [13] Amorphous
- [14] Desorption

با توجه به معادلات شیمیایی، در مراحل اولیه واکنش، در حضور آب، کلسیم کلرید و سیتریک اسید با یکدیگر وارد واکنش شده و ترکیبی به نام کلسیم سترات و هیدروکلریک اسید حاصل می‌شود. در مرحله بعد، با افزودن تنگستات سدیم به فراورده‌ی واکنش قبل (کلسیم سترات)، در طی یک واکنش جانیشینی، اکسید تنگستات کلسیم ( $CaWO_4$ ) به دست می‌آید که در مرحله پایانی، با اکسیداسیون  $CaWO_4$  توسط اکسیدکننده نیتریک اسید، میکروکره‌های تری‌اکسید تنگستن حاصل می‌گردند. نیتریک اسید به دلیل دارا بودن خواص اکسیدکنندگی منجر به اکسایش  $CaWO_4$  شده و از طرفی  $WO_4$  حاصل نیز با اهدای یک اکسیژن به هیدروژن باقی‌مانده از نیتریک اسید، سبب خروج آب و پیدایش میکروکره‌های  $WO_3$  می‌شود.



## – واکنش‌های مرتبط با عملکرد حسگر

زمانی که نانو کامپوزیت خشک  $WO_3$  با نانوذرات نقره در معرض هوای مرطوب قرار می‌گیرد، مولکول‌های آب در نواحی قابل دسترس سطح نیمه‌هادی جذب شیمیایی می‌شوند. جذب مولکول‌های آب در سطح نیمه‌هادی از طریق تجزیه شیمیایی صورت می‌گیرد که می‌تواند طی دو مرحله زیر توضیح داده شود:

**مرحله اول:** مولکول آب رسیده به سطح با  $W$  شبکه