پژوهش های شیمیایی و نانومواد
Chemical Research & Nanomaterials(CRN)
https://sanad.iau.ir/journal/crn

ساخت حسگر گاز NO_2 مبتنی بر نانوذرات $ZnMn_2O_4$

مهسا مجیری اندانی*، پرویز کاملی، سعید سالاری، مهدی رنجبر

گروه پژوهشی فیزیک ماده چگال تجربی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: NO_2 به‌عنوان یک گاز سمی در محیط زیست و صنعت، به‌وفور تولید می‌شود و نیاز به آشکار سازی دارد. در این پژوهش سنجش گاز NO_2 با استفاده از نانوذرات $ZnMn_2O_4$ ساخته شده از طریق یک فرآیند ساده هم‌رسوبی مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار و مورفولوژی سطح نمونه‌های تهیه شده به‌ترتیب توسط پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌است. طیف پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که ساختار نمونه به‌خوبی و بدون ناخالصی شکل گرفته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که نانوذرات به‌صورت نانو صفحه‌های با ضخامت میانگین ۳۰nm شکل گرفته‌اند. اندازه‌گیری‌های سنجش گاز با قرار دادن حسگر در معرض ۰/۵ درصد گاز NO_2 در دماهای بین ۱۵۰°C تا ۳۷۵°C انجام شد. اندازه‌گیری‌های انجام شده بر حسب دما، بیشینه پاسخ را در دمای ۳۰۰ درجه، به ۰/۵ درصد گاز NO_2 نشان داد. همچنین حسگر $ZnMn_2O_4$ یک سیگنال الکتریکی تکرارپذیر و پایدار را نشان داد. از این رو، نانوذرات $ZnMn_2O_4$ دارای پتانسیل امیدوارکننده‌ای در زمینه حسگرهای گاز هستند.

واژگان کلیدی: هم‌رسوبی، حسگر گاز، مورفولوژی، $ZnMn_2O_4$

mojiri@ph.iut.ac.ir

۱- مقدمه

گازهایی وجود دارند که حتی در غلظت‌های بسیار پایین نیز به‌شدت سمی و کشنده‌اند. این‌گونه گازها به‌عنوان گازهای سمی شناخته می‌شوند. به عنوان مثال گاز نیتروژن‌دی‌اکسید(NO_2) یک گاز قهوه‌ای مایل به قرمز و دارای بوی تند است که از منابع مختلفی همچون اگزوز خودروها، سوزاندن سوخت‌های فسیلی و انتشار گازهای گلخانه‌ای از کارخانجات آزاد می‌شود. این گاز می‌تواند در واکنش‌های شیمیایی با سایر آلاینده‌ها قرار گرفته و منجر به تولید ازن و باران اسیدی شود. بر اساس مطالعات اخیر، قرار گرفتن انسان در معرض غلظت‌های پایین NO_2 (حدود ۳ ppm) می‌تواند باعث تحریک گلو و سیستم تنفسی، سوزش چشم، خستگی و حالت تهوع شود. در حالی که افزایش غلظت می تواند باعث بیماری‌های شدید تنفسی و حتی مرگ شود. بنابراین، به‌منظور حفاظت از محیط زیست و سلامت انسان، نیاز فزاینده‌ای به دستگاه‌های حساس و انتخابی سنجش گاز وجود دارد که بتوانند دی‌اکسید نیتروژن را در غلظت‌های پایین شناسایی نمایند[۱و ۲].

حسگرهای گاز ابزاری حیاتی برای نظارت بر هوا و حفظ محیط زیست در میان تعداد دیگری از فناوری‌های ایمنی می‌باشند. در سال‌های اخیر، انواع مختلفی از حسگرهای گاز ساخته شده‌اند که از جمله این حسگرها می‌توان به حسگرهای نیم‌رسانای اکسید فلزی، حسگرهای گاز کاتالیزوری، حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگرهای گاز اپتیکی، حسگرهای گاز صوتی و حسگرهای گاز مقاومت شیمیایی اشاره کرد[۳]. در میان انواع حسگرهای گاز، حسگرهای نیم‌رسانا به دلیل حساسیت بالا، سهولت استفاده، سرعت پاسخ‌گویی زیاد و ثبات و پایداری طولانی‌مدت، گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای گوناگون محسوب می‌شوند. سازوکار این حسگرها بر پایه تغییرات هدایت الکتریکی است. هنگام وقوع واکنش بین مولکول‌های اکسیژن جذب‌شده و گازهای احیاکننده/اکسیدکننده، هدایت الکتریکی تغییر می‌کند. این تغییر

تاریخ دریافت : ۱۴۰۲/۱۲/۶
تاریخ پذیرش : ۱۴۰۳/۱/۱۳

هدایت الکتریکی مبنای آشکارسازی گاز قرار می‌گیرد[۴]. با وجود تنوع زیاد حسگرهای گاز مبتنی بر اکسید فلزی محققان همچنان به جستجوی مواد حسگر گازی موثرتر با حساسیت بالا، زمان واکنش سریع و گزینش پذیری برای تشخیص گازها در غلظت‌های پایین‌تر می‌پردازند.

اکسیدهای فلزی نانوساختار سه‌تایی هنگام قرار گرفتن در معرض گازهای اکسنده و کاهنده، واکنش‌های قابل توجهی نشان می‌دهند. به‌عنوان مثال، منگنایت روی($ZnMn_2O_4$) با ساختار اسپینل مکعبی به‌دلیل هزینه پایین و سازگاری با محیطزیست، به‌طور گسترده‌ای به عنوان الکترود در باتری‌های لیتیوم–یونی کاربرد دارد. همچنین، منگنایت روی به علت داشتن خواص مناسب ساختاری، فیزیکی و شیمیایی، در ابرخازن‌ها و ترمیستورها استفاده می‌شود و فعالیت کاتالیزوری قوی دارد. بنابراین به نظر می‌رسد می‌تواند گزینه مناسبی به‌عنوان یک حسگر گاز باشد[۵]. پابلو موران لازارو و همکاران نانوذرات $ZnMn_2O_4$ را از طریق یک مسیر کلوئیدی ساده و ارزان به کمک مایکروویو سنتز کردند. آزمایش‌های سنجش با قرار دادن حسگر در معرض غلظت‌های مختلف پروپان و مونوکسیدکربن در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. اندازه‌گیری‌های انجام‌شده در دمای عملیاتی ۳۰۰°C پاسخ خوبی به ۵۰۰ ppm پروپان و ۳۰۰ ppm مونوکسیدکربن نشان داد[۵]. مینگانگ ژائو و همکاران یک روش رشدیافته در محل را برای ساخت معماری سلسله مراتبی سه بعدی $ZnMn_2O_4$ نشان دادند. حسگر زیستی ساخته شده پاسخ سریع، حساسیت و پایداری بالایی را نسبت به گلوکز نشان داد. این ساختار برای جمع‌آوری بیومولکول‌ها در حسگرهای زیستی مناسب است. عملکرد بهبودیافته حسگر با تثبیت گلوکزاکسیداز (Gox) در این ساختار حاصل شد. حسگر دارای سرعت پاسخ ۲ ثانیه بود و کمترین حد تشخیص ۱۰ میکرومولار داشت[۶].

در این مقاله با هدف دستیابی به مورفولوژی و ساختار بهینه $ZnMn_2O_4$ به بررسی رفتار حسگری گاز NO_2 در دماهای مختلف پرداخته شده و پارامترهای حسگری مانند زمان پاسخ، زمان بازیابی و پایداری سنجیده می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

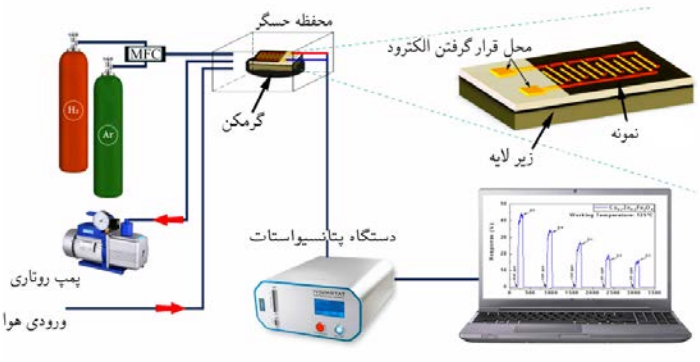
۲-۱- ساخت نانوذرات $ZnMn_2O_4$

تاکنون در پژوهش‌های مختلفی برای ساخت نانوذرات منگنایت روی از چندین روش استفاده شده است، از جمله روش سل–ژل، روش هم‌رسوبی، روش حالت جامد و روش هیدروترمال[۵]. در این پژوهش برای سنتز نانوذرات منگنایت روی به شرح زیر عمل شد.

ابتدا پلی وینیل پیرولیدون به مقدار ۰/۱۱ گرم به ۵۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول اضافه می‌شود و برای تشکیل یک محلول شفاف هم‌زده می‌شود. سپس استات‌روی($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) به مقدار ۰/۱۱۴ گرم به‌صورت پودری به این محلول اضافه می‌شود و پس از آن ۰/۲۴۵ گرم استات منگنز($Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$) در محلول حل می‌شود. سپس محلول به‌دست آمده (درون بشر) به مدت ۸۰ دقیقه در دمای ۱۷۰°C حرارت داده می‌شود. بعد از اتمام حرارت‌دهی، اجازه داده می‌شود محلول به‌طور طبیعی تا دمای ۸۰°C خنک شود. سپس حلال را از آن خارج کرده و رسوب خیس باقی‌مانده درون بوته‌چینی قرار داده می‌شود. در نهایت نمونه در دمای ۵۰۰°C به مدت چهار ساعت با آهنگ یک درجه بر دقیقه باز پخت می‌شود[۷].

۲-۲- روش انجام سنجش حسگری گاز

مقدار ۰/۰۰۴ گرم از پودر $ZnMn_2O_4$ با ایزوپروپانول مخلوط شد و به خمیر تبدیل شد. خمیر تهیه شده با استفاده از ابزار قلمو، روی زیرلایه‌هایی از جنس آلومینا که قبلاً به روش کند و پاش پوششی از الکترودهای طلا روی آنها اعمال شده بود، پخش گردید(شکل ۱). سپس این ماده در دمای محیط خشک شد. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد، سنجش در رطوبت تقریبا ثابت ۳۵ درصد به این صورت انجام می شود که نمونه داخل محفظه‌ی حسگری توسط گرمکن تحت دمای مورد نظر قرار می گیرد. گاز NO_2 وارد محفظه می شود. در این تحقیق پس از گذشت زمان مشخص ۴۰۰ ثانیه، پمپ روتاری روشن می شود تا گاز NO_2 باقیمانده را خارج کرده و همزمان با باز شدن پمپ، شیر ورودی هوای بیرون نیز باز می‌شود و هوای بیرون که اصطلاحاً گاز زمینه است وارد محفظه می‌شود. پس از گذشت ۲۰۰ ثانیه پمپ خاموش شده و شیر ورودی هوای بیرون بسته می شود. برای اندازه گیری مقاومت نیز از دستگاه



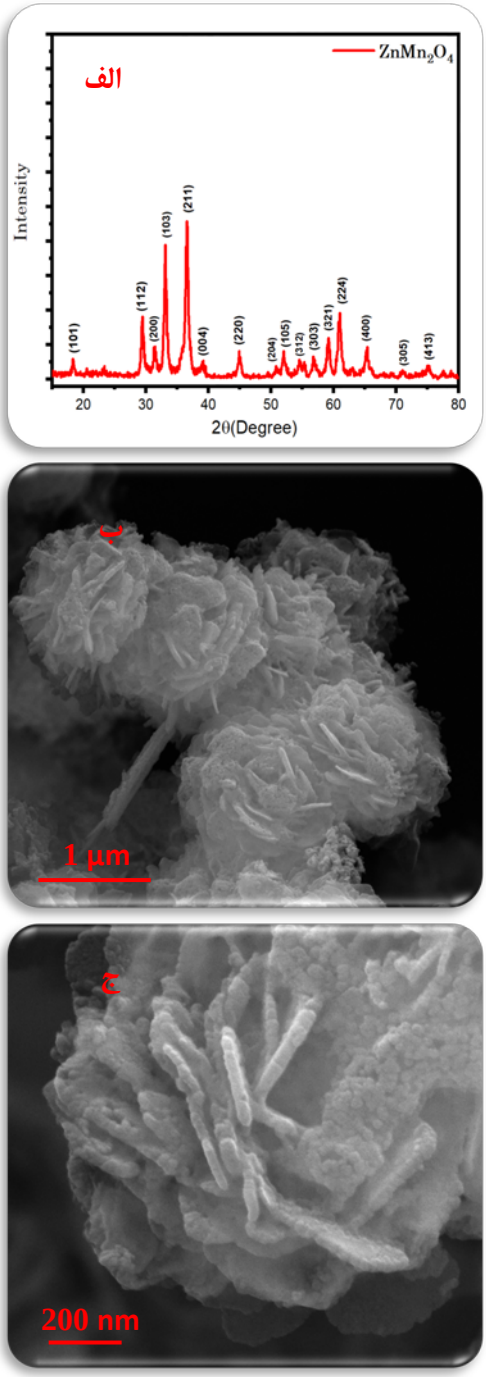
شکل ۱. نحوه چیدمان سنجش حسگری گاز

پتانسیواستات مدل Ivium که ساخت کشور هلند است، استفاده شده است. نسبت مقاومت‌ها $(\frac{R_a}{R_g})$ به عنوان پاسخ حسگر درنظر گرفته شده‌است که R_a مقاومت حسگر در هوا و R_g مقاومت در گاز هدف است. زمان‌های پاسخ و بازیابی به‌عنوان شاخص‌های سرعت عملکرد حسگر در نظر گرفته می‌شوند. زمان پاسخ بیانگر مدت زمان رسیدن حسگر به ۹۰ درصد از حداکثر تغییرات مقاومت در معرض گاز و زمان بازیابی نشان‌دهنده مدت بازگشت ۹۰ درصدی مقاومت به حالت اولیه پس از خارج شدن از معرض گاز است[۸]. خواص حسگری نمونه در دماهای ۱۵۰°C، ۲۰۰°C، ۲۵۰°C، ۳۰۰°C، ۳۵۰°C و ۳۷۵°C در رطوبت ثابت در ۰/۵ درصد گاز NO_2 به صورت دینامیک بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی

پس از ساخت نانوذرات، از مقداری پودر به‌دست آمده برای مشخصه‌یابی پراش پرتو X استفاده شد. در شکل ۲ الف الگوی پراش پرتو X نمونه آورده شده است. صفحات بلوری در ساختارها مورد تأیید است که نشان دهنده‌ی ساختار اسپینلی مکعبی است و با نمونه استاندارد (JCPDS No. 77 – 0470) مطابقت دارد[۹]. تمام پیک‌های الگو را می‌توان به $ZnMn_2O_4$ خالص بدون هیچ فاز ناخالصی نسبت داد. پارامترهای شبکه محاسبه شده برای $ZnMn_2O_4$، a=۵/۷۲۳۰۳Å و c= ۹/۲۴۹۸۵ Å است. پیک‌های پراش نشان می‌دهد که یون‌های Zn^{2+} با موفقیت مکان‌های چهاروجهی را اشغال کرده‌اند. به‌منظور بررسی ریخت شناسی سطح نمونه ها و اندازه‌ی ذرات، مشخصه‌یابی SEM بر روی نمونه‌ها



شکل ۲. (الف) الگوی XRD نانوذرات $ZnMn_2O_4$ ، (ب) و (ج) تصاویر SEM نانوذرات $ZnMn_2O_4$

انجام شد. تصاویر SEM نمونه ها در شکل ۲ ب و ج آورده شده است که تحت دو بزرگ نمایی گرفته شده است. تصاویر نشان می‌دهد که مورفولوژی ذرات به‌صورت نانو صفحات با ضخامت میانگین ۳۰ nm بوده و توزیع آن‌ها یکنواخت و متراکم است. همچنین، تصاویر SEM نشان می‌دهد ریز حفره‌هایی برروی سطح

نانو صفحات وجود دارد که مکان‌های فعالی را برای واکنش با مولکول‌های گاز هدف فراهم می‌کند.

۳-۲- مکانیسم حسگر گاز $ZnMn_2O_4$

مکانیسم سنجش در حسگر گاز مبتنی بر منگنایت روی را می‌توان به شرح زیر توضیح داد. در اکثر حسگرهای اکسید نیمه‌رسانا، سنجش گاز بر اساس پدیده تغییر رسانایی یا مقاومت الکتریکی ماده به دلیل برهمکنش بین گاز هدف و ماده صورت می‌گیرد.

زمانی‌که حسگر در معرض هوا قرار می‌گیرد، مولکول‌های اکسیژن روی سطح ماده جذب شده و با الکترون‌ها واکنش داده و گونه‌های اکسیژن O_2^-، O^{2-} و O^- تولید می‌شوند. سپس لایه بار فضایی روی سطح ماده حسگر تشکیل می شود و از آنجایی که $ZnMn_2O_4$ یک نیم‌رسانای نوع P است[۱۰] و حامل‌های بار اکثریت حفره‌ها هستند، با تشکیل لایه بار فضایی، تعداد حفره‌ها بیشتر شده و رسانایی افزایش می‌یابد و مقاومت حسگر کاهش می‌یابد. هنگامی که سطح ماده در معرض گاز NO_2 قرار می گیرد، با گاز NO_2 واکنش می دهد که باعث افزایش غلظت الکترون در نزدیکی سطح منگنایت روی و در نتیجه کاهش بیشتر مقاومت می‌شود. NO_2 جذب شده مطابق با فرآیند برگشت پذیر زیر به عنوان یک پذیرنده الکترون عمل می کند[۲]:

$$NO_2 + e^- \leftrightarrow NO_2^- \quad (۱)$$

$$NO_2 + O_2^- + 2e^- \leftrightarrow NO_2^- + 2O^- \quad (۲)$$

دمای عملکرد یک حسگر گاز حساسیت آن را تعیین می‌کند. به طور کلی دمای کار حسگرهای اکسید فلزی در محدوده ۲۵ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد است. در این محدوده دمایی، تشکیل یون‌های اکسیژن جذب شده به تغییرات دما در اندازه‌گیری‌های سنجش گاز بستگی دارد. با توجه به دمای کار، هرکدام از واکنش‌های زیر ممکن است انجام شوند:

$$O_{2\,gas} \leftrightarrow O_{2\,ad} \quad (۳)$$

$$O_{2\,(gas)} + e^-_{(surface)} \leftrightarrow O^-_{2\,(ad)} \ (< 100\ ^\circ C) \quad (۴)$$

$$O_{2\,(ad)} + 2e^-_{(surface)} \leftrightarrow 2O^-_{ad} \ (100 - 300\ ^\circ C) \quad (۵)$$

$$O^-_{ad} + e^-_{(surface)} \leftrightarrow O^{2-}_{ad} \ (> 300\ ^\circ C) \quad (۶)$$

زیرنویس‌های "gas" و "ad" به ترتیب اکسیژن گازی و جذب شده است[۱۱].

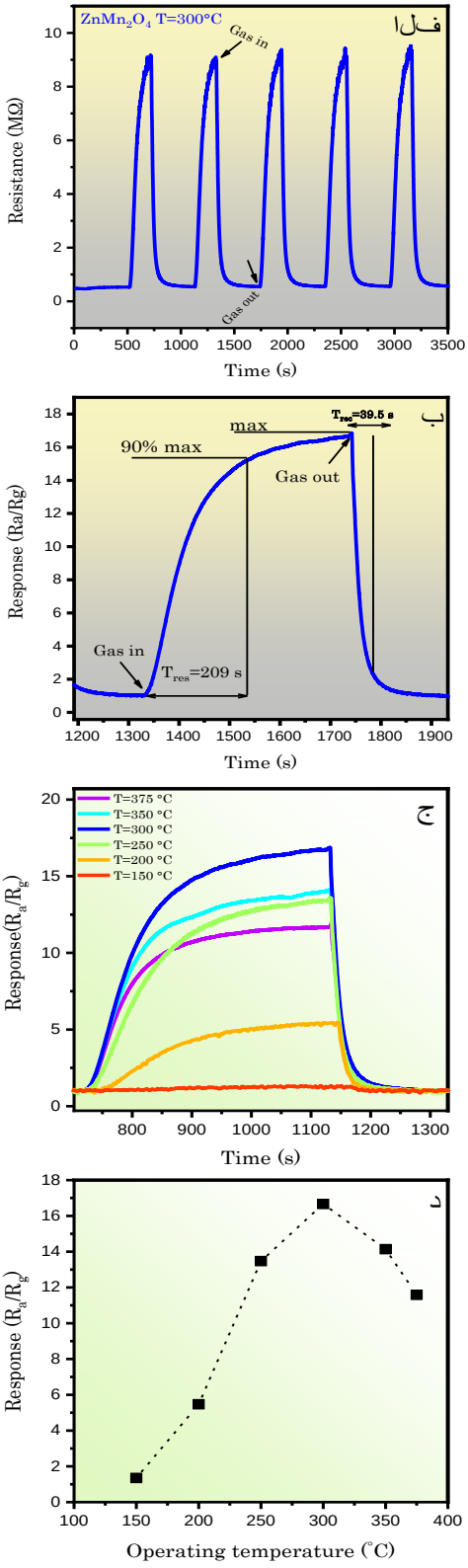
نمودار شکل ۳الف رفتار مقاومت در حضور و عدم حضور گاز را نشان می‌دهد و طبق شکل ۳ب زمان پاسخ حسگر ۲۰۹ s و زمان بازیابی آن ۳۹/۵ s است. منحنی شکل ۳ج و د پاسخ نمونه ی منگنایت روی بر حسب زمان را برای تشخیص ۰/۵ درصد گاز NO_2 در دماهای کاری مختلف نشان می‌دهد. با توجه به انتظار ما از رفتار نیم‌رسانای نوع P در برابر گاز اکسنده NO_2، هنگامی که حسگر در برابر گاز هدف قرار می گرد، مقاومت آن کاهش می‌یابد و با حذف گاز هدف مقاومت به حالت اولیه خود بازمی گردد. در دماهای پایین‌تر از ۳۰۰°C، پاسخ حسگر کم بوده است.

با افزایش دما تا ۳۰۰°C، میزان پاسخ افزایش یافته که احتمالاً به‌دلیل افزایش جذب سطحی مولکول‌های نیتروژن دی‌اکسید و واکنش بیشتر آن‌ها با اکسیژن‌های جذب شده روی سطح بوده است. اما با افزایش بیشتر دما از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، پاسخ کاهش یافته که می تواند به دلیل کاهش اکسیژن‌های جذب شده، جدا شدن برخی اکسیژن‌ها از سطح، تغییر نوع یون‌های اکسیژن و عدم تمایل مولکول‌های گاز به واکنش در دماهای بالاتر به دلیل حرکت کاتوره‌ای آن‌ها باشد[۱۲].

نتایج اولیه نشان می‌دهد که منگنایت روی نسبت به اکسیدهای فلزی دیگر پاسخ کمتر و زمان پاسخ و بازیابی بیشتری دارد؛ اما با آلایش بهینه و استفاده از کاتالیست‌های مناسب می‌توان این ضعف را کاهش داد. به نظر می‌رسد جذاب‌ترین ویژگی منگنایت روی نسبت به سایر اکسیدهای فلزی، ترکیب شیمیایی و ساختار منحصر به فرد آن است. امکان ترکیب کاتیون‌های مختلف فلزی در ساختار اسپینلی، فرصت‌های جدیدی را برای طراحی موادی حساس‌تر در سنجش‌های حسگری فراهم می‌آورد.

٤- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانو صفحات $ZnMn_2O_4$ با موفقیت از طریق روش هم‌رسوبی ساخته شد. حسگر $ZnMn_2O_4$ پاسخ $\frac{R_a}{R_g}$ = ۱۶/۷ به ۰/۵ درصد گاز NO_2 در دمای بهینه ۳۰۰°C نشان داد. همچنین این حسگر پایداری خوبی از خود نشان داد. این مطالعه، پتانسیل بالقوه اکسید اسپینل حاوی منگنز را به‌عنوان ماده پیشرفته و حساس به گازها، از طریق جایگزینی مؤثر کاتیون‌ها تأیید می‌کند.



شکل۳. (الف) مقاومت بر حسب زمان حسگر $ZnMn_2O_4$ در دمای ۳۰۰ °C در ۵ سیکل، (ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی، (ج) و (د) منحنی پاسخ در دماهای مختلف

سپاسگزاری

از همکاری صـــمیمانه خانم‌ها مینا جولایی و مهســـا عقیلی در آزمایشگاه تحقیاتی ماده چگال دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان تشکر می شود.

مراجع

1. S.W. Lee, et al., Sens. Actuators B. Chem., 255, 1788(2018).

2. S. Shendage, et al., Sens. Actuators B. Chem., 240, 426(2017).

3. D.Y. Nadargi, et al., J. Mater. Sci., 58, 559(2023).

4. A. Šutka, K.A. Gross, Sens. Actuators B. Chem.,. 222, 95(2016).

5. J.P. Morán-Lázaro, et al., Sensors,. 18, 701(2018)

6. M. Zhao, et al., Ceram. Int., 42, 16349(2016).

7. M. Zhao, et al., Biosens. Bioelectron., 61, 443(2014).

8. M. Nemufulwi, H. Swart, W. Mdlalose, G. Mhlongo, Appl. Surf. Sci.,. 508, 144863(2020).

9. N.M. Juibari, A. Eslami, J. Therm. Anal. Calorim.,. 128, 115(2017).

10. Z. Azmoodeh, H.M. Moghaddam, S. Nasirian, Int. J. Hydrogen Energy., 47, 29971(2022).

11. T. Zhou, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces.,. 11, 28023(2019).

12. C. Wang, et al., Sensors, 10, 2088(2010).

پژوهش های شیمیایی و نانومواد
Chemical Research & Nanomaterials(CRN)
https://sanad.iau.ir/journal/crn

Fabrication of NO_2 gas sensor structure based on $ZnMn_2O_4$ nanoparticles

M. Mojiri Andani*, P. Kameli, S. Salari, M. Ranjbar

Experimental condensed matter physics research group, Department of. Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Abstract: NO_2 as a toxic gas in the environment and industry, is abundantly produced and needs to be detected. In this research, the measurement of NO_2 gas using $ZnMn_2O_4$ nanoparticles made through a simple co-precipitation, process has been investigated. The structure and surface morphology of the prepared samples have been analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The X-ray diffraction spectrum shows that the structure of the sample is well formed without impurities. Electron microscope images show that the nanoparticles are formed as nanoplates with an average thickness of 30 nm. Gas sensing measurements were performed by exposing the sensor to %0.5 of NO_2 gas at temperatures between 150 ℃ and 375 ℃. The measurements made in terms of temperature showed the maximum response at the temperature of 300 ℃, to %0.5 of NO_2 gas. Also, the $ZnMn_2O_4$ sensor showed a repeatable and stable electrical signal. Therefore, $ZnMn_2O_4$ nanoparticles have a promising potential in the field of gas sensors.

Keywords: Co-precipitation, Gas sensor, Morphology, $ZnMn_2O_4$

*Correspondent Author Email: *Mojiri@ph.iut.ac.ir*