

## حسگر بخار اتانول دما پایین بر پایه نانوجندسازه H-CeO<sub>2</sub>/Fe کارایی فراحساس، انتخابی و قابل تکرار

الناز یوسفیان<sup>۱</sup>، سوسن صمدی<sup>۲\*</sup>، خدیجه کلاته<sup>۳</sup>، محمد یوسفی<sup>۴</sup> و علی پارسا<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۲. استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۳. استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۴. دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: مهر ۱۴۰۰ بازنگری: آذر ۱۴۰۰ پذیرش: دی ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.697395



20.1001.1.17359937.1401.16.3.6.2

### چکیده

در این پژوهش، نانوجندسازه H-CeO<sub>2</sub>/Fe به روش سل-ژل با کمک آب گرمایی سنتز و حساسیت این حسگر گازی نسبت به اتانول، ۲-پروپانول و متانول، بررسی شد. روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و BET برای بررسی ویژگی ساختاری و ریخت‌شناسی نانوجندسازه H-CeO<sub>2</sub>/Fe استفاده شد. با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی در دمای ۲۹ °C و رطوبت نسبی (RH) ۴۵٪ حساسیت حسگر ساخته شده به اتانول نسبت به سایر ترکیب‌های آلی فرار، بالاتر بود. عامل‌های حساسیت، تکرارپذیری و زمان‌های پاسخ و بازیابی به‌عنوان ویژگی‌های عملکردی و عامل‌های انحراف استاندارد نسبی (RSD)، حد تشخیص (LOD) و ضریب تعیین نیز مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان داد که می‌توان از حسگر H-CeO<sub>2</sub>/Fe برای اندازه‌گیری کمی و کیفی اتانول استفاده کرد. سازوکار پاسخ‌دهی حسگر نسبت به اتانول نیز بحث و بررسی شد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوجندسازه، سریا توخالی، ترکیب‌های آلی فرار (VOCs)، حسگر گازی.

### مقدمه

ویژگی‌های این مواد، ناپایداری گرمایی، اشتعال‌پذیری و سمیت است [۳ و ۴]. از این رو، تشخیص به‌هنگام و زود هنگام این ترکیب‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۵]. راه‌های بسیاری برای تشخیص و تعیین آن‌ها ارائه شده است، ولی

اتانول از جمله پرکاربردترین ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) در صنایع متفاوت است [۱ و ۲]. مهم‌ترین

۲۹ C° و RH ۴۵٪ ثابت در نظر گرفته شدند. مقدار حساسیت نسبت به مواد متفاوت، زمان‌های پاسخ و بازیابی، انحراف استاندارد نسبی و حد تشخیص به‌عنوان ویژگی‌های عملکردی حسگرها اندازه‌گیری شد. در پایان، سازوکار پاسخ‌دهی حسگرها برپایه نظریه پیوند سد ناهمگن p-n مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد و روش‌ها

سیریم نیترات (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)، D(+)-گلوکز مونوهیدرات، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG<sup>۱</sup>)، پلی‌وینیل الکل (PVA<sup>۲</sup>)، آهن (III) نیترات (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)، سدیم بورهیدرات (NaBH<sub>4</sub>)، آمونیم استات NH<sub>4</sub>Ac.2H<sub>2</sub>O، و اتانول از شرکت مرک تهیه و بدون خالص‌سازی، استفاده شدند.

برای ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های سنتز شده و تجزیه عنصری آن‌ها با روش طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Tescan, MIRA3, Hitachi4160) به‌کارگرفته شد. برای مشخصه‌یابی ساختار بلوری و خلوص فاز نمونه‌ها، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) آن‌ها با دستگاه (Germany 3003 PTSSEIERT) با تابش CuK $\alpha$  در گستره ۲ $\theta$  برابر با ۱۰ تا ۸۰° و سرعت روبش ۴°/min به‌دست آمد. ریزساختار ذره‌ها با یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (CM30, Philips) بررسی شد. افزون‌براین، مساحت سطح ویژه نمونه‌ها با روش BET<sup>۳</sup> (Japan, Belsorp, Mini (II)) اندازه‌گیری شد.

روش سنتز قالب (ذره‌های شبه کروی کربن)

برپایه روش یوسفی و همکارانش [۲۰] قالب سنتز شد. مطابق روش ۸ g D(+)-گلوکز مونوهیدرات در ۳۰ میلی‌لیتر

پرکاربردترین آن‌ها حسگرهای گازی هستند که باید از حساسیت بالا، گزینش‌پذیری، زمان‌های پاسخ و بازیابی سریع نسبت به آلاینده هدف، برخوردار باشند. در این زمینه می‌توان به حسگرهای گازی برپایه نانوذره‌های اکسید فلزی نیم‌رسانا اشاره کرد که توسط پژوهشگران بسیاری بررسی و مطالعه شده‌اند. از ویژگی‌های این مواد می‌توان به استحکام مکانیکی، در دسترس بودن، روش‌های ساخت آسان و متنوع، هزینه ساخت و نگهداری پایین و دقت بالا اشاره کرد. برای رفع نقاط ضعف این حسگرها لازم است راهکارهایی برای بهبود شرایط عملیاتی و کارکرد این حسگرها ارائه شود [۶ تا ۹]. حسگرهای ساخته‌شده بر مبنای چندسازه، نسبت به مواد خالص از حساسیت و انتخاب‌پذیری بالاتری برخوردار هستند. در چند دهه اخیر، ساخت حسگرهای گازی نانوجندسازه بر مبنای اکسید فلزی نیم‌رسانا مورد توجه قرار گرفته است. در این زمینه ریخت‌شناسی‌های متفاوتی مانند نانومیل، نانولوله، نانوکره و ترکیب‌های توخالی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۰ تا ۱۳]. در این میان، ترکیب‌های توخالی به‌دلیل چگالی کم، سطح ویژه بالا، و قابلیت عملکردی متفاوت در زمینه‌های گوناگون بسیار مورد توجه هستند [۱۴ تا ۱۷]. ساختارهای توخالی با توجه به آنکه نفوذپذیری بالایی از گاز هدف را فراهم می‌کنند، امکان انتشار مولکول‌های گاز در لایه حسگر را آسان می‌سازند. افزون‌براین، توسعه ساختارهای ناهمگن هسته/پوسته اکسیدهای فلزی موجب بهبود چشمگیری حساسیت حسگرهای گازی شده است [۱۸ و ۱۹].

در این مقاله نانوجندسازه H-CeO<sub>2</sub>/Fe طی فرایند سل-ژل با کمک آب‌گرمایی سنتز و قابلیت حسگری آن در تجزیه اتانول، ۲-پروپانول و متانول، در سامانه سنجش از پیش‌طراحی‌شده، بررسی شد. از عامل‌های مؤثر بر حساسیت حسگر دما، رطوبت محیط و غلظت ماده موردسنجش بود. بنابراین، به‌منظور بررسی اثر نوع ماده و غلظت آن، دو عامل دما و رطوبت نسبی به عنوان شرایط پایدار به ترتیب در مقادیر

1. Polyethylene glycol (PEG)

2. Polyvinyl alcohol (PVA)

3. Brunauer-Emmett-Teller

ساختار حسگر گاز و مدار الکتریکی اندازه‌گیری را نشان می‌دهد.

آزمایش‌های گازسنجی با دستگاه طراحی شده انجام شد. ولتاژ کل مدار بر مقدار  $5\text{ V}$  تنظیم شد. افت ولتاژ ( $V_s$ ) در مقاومت  $R_{\text{air}}$  (مقاومت ثابت) به صورت معادله ۱ تعریف می‌شود.

$$V_s = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{air}} + R_{\text{gas}}} \times V \quad (1)$$

پاسخ حسگر (S) به گاز هدف به صورتی تعریف شده که در آن  $R_{\text{air}}$  مقاومت حسگر در هوا و  $R_{\text{gas}}$  مقاومت حسگر در مخلوط گاز و هوا است. بنابراین، با بازآرایی معادله ۱، معادله ۲ به دست می‌آید.

$$S = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{gas}}} = \frac{V_s}{V - V_s} \quad (2)$$

از عامل‌های عملکردی حسگرها می‌توان به زمان‌های پاسخ و بازیابی اشاره کرد. زمان مورد نیاز برای رسیدن مقاومت حسگر به ۹۰٪ مقاومت اولیه، هنگامی که در معرض گاز هدف (VOC) قرار می‌گیرد را زمان پاسخ می‌نامند. زمانی که حساسیت بالاتر از ۹۰٪ مقدار سیر شده باقی می‌ماند، به‌عنوان زمان استراحت در نظر گرفته می‌شود. هنگام خروج گاز هدف، زمانی که حسگر از ۹۰٪ حالت سیر شده تغییرهایی را نشان می‌دهد و به سطح پایه باز می‌گردد، به‌عنوان زمان بازیابی تعریف شده است [۲۹ و ۳۰]. بنابراین، اندازه‌گیری در دمای  $25^\circ\text{C}$  و تحت رطوبت نسبی ۴۵٪، در سامانه با شرایط پایدار انجام و عملکرد حسگر با سامانه آزمون حسگر گاز، برپایه گزارش‌های پیشین [۱۸ و ۲۱] بررسی شد.

آب مقطر حل و به دم‌فشار<sup>۱</sup> با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شد. سپس نمونه به مدت ۲۲ ساعت تحت دمای  $160^\circ\text{C}$  قرار گرفت. رسوب سیاه رنگ به دست آمده با گریزانه جدا و با آب مقطر و اتانول شسته و در دمای  $80^\circ\text{C}$  خشک شد.

#### سنتر نانوذره‌های $H\text{-CeO}_2$

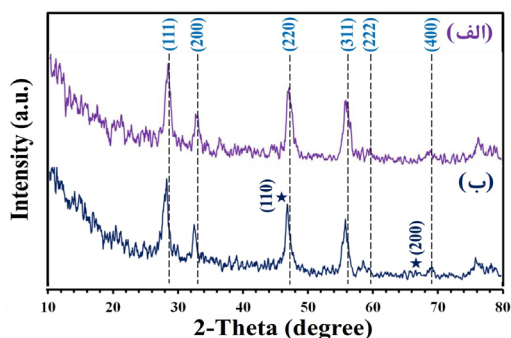
آمونیم استات و سریم نیترات با نسبت مولی ۱:۶ در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول مطلق حل شدند. پس از افزودن ۲ میلی‌لیتر PEG و اختلاط، ۰٫۲ گرم ذره‌های شبه‌کروی کربن به آن افزوده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. مخلوط به دم‌فشار منتقل و در دمای  $180^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت قرار گرفت. در این مرحله رسوب به دست آمده (C-)  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  با گریزانه جدا و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شد. پس از خشک کردن رسوب در مدت ۶ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$ ، نمونه به مدت ۶ ساعت دیگر تحت دمای  $150^\circ\text{C}$  قرار گرفت. در این مرحله پودر لیمویی رنگ نانوذره‌های توخالی سریا به دست آمد.

#### سنتر ساختار $H\text{-CeO}_2/\text{Fe}$

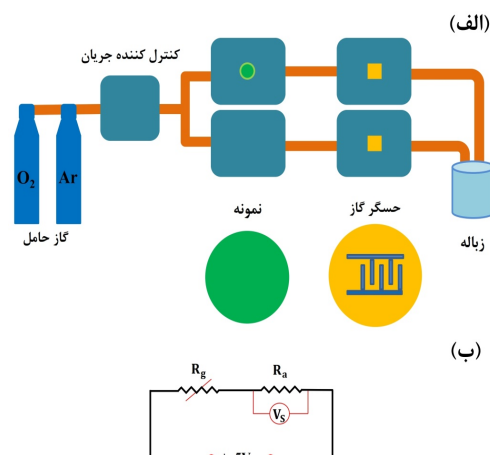
به ۰٫۲ گرم سریا توخالی،  $12/6$  میلی‌لیتر آهن (III) نیترات با ۰٫۷۵ میلی‌لیتر PVA (۱٪w/w) افزوده و تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق شد. سپس،  $1/5$  میلی‌لیتر  $\text{NaBH}_4$  تحت اتمسفر  $\text{N}_2$  به آن افزوده و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. هم‌زدن تا ۱۲ ساعت ادامه یافت. پس از جداسازی، شستشو و خشک کردن نمونه، پودر  $H\text{-CeO}_2/\text{Fe}$  به دست آمد.

#### ساخت حسگر و سنجش گاز

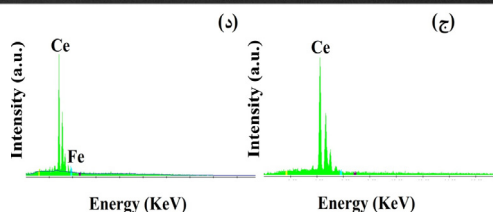
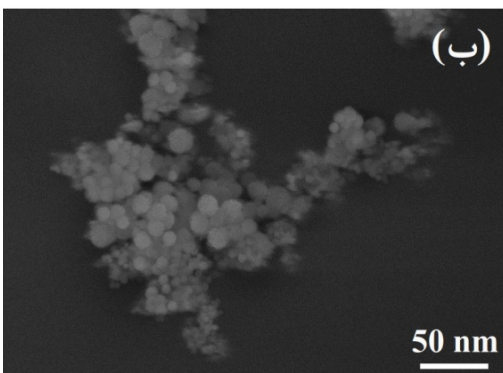
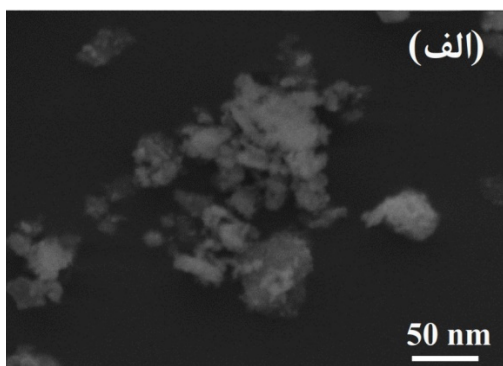
حسگرها با روش ذکرها و همکارانش [۱۸] و با الکتروود بین‌رقمی<sup>۲</sup> (IDE) ساخته شدند. بدین منظور، مقدار مناسبی از مواد پودری با چند قطره اتانول مخلوط شد تا دوغاب شکل بگیرد. سپس، دوغاب بر روی دو الکتروود بین‌رقمی قرار گرفت و نمونه در دمای محیط خشک شد. شکل ۱ طرحواره



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس H-CeO<sub>2</sub> (الف) و H-CeO<sub>2</sub>/Fe (ب)



شکل ۱ طرحواره محفظه سنجش گاز با حسگر ساخته شده (الف) و مدار اندازه‌گیری حسگر گازی (ب)



شکل ۳ تصویرهای SEM نمونه‌های H-CeO<sub>2</sub> (الف) و H-CeO<sub>2</sub>/Fe (ب) و طیف‌های EDS نمونه‌های H-CeO<sub>2</sub> (ج) و H-CeO<sub>2</sub>/Fe (د)

## نتیجه‌ها و بحث

### مشخصه‌یابی

الگوهای XRD نانوذره‌های سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. شکل ۲-الف الگوی XRD نانوذره‌های سریا است. پیک‌های موجود در  $2\theta$  های برابر با  $28.35^\circ$ ،  $33.7^\circ$ ،  $47.15^\circ$ ،  $55.95^\circ$ ،  $59.2^\circ$  و  $69.45^\circ$  را می‌توان به ترتیب به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲) و (۴۰۰) نسبت داد [۱۱ و ۲۲]. تمام قله‌های موجود با ساختار فلوریت سریا (JCPDS No.: 34-349) همخوانی دارند. برپایه شکل ۲-ب افزون بر قله‌های مربوط به سریا دو پیک با شدت کمتر در  $2\theta$  های برابر با  $46.76^\circ$  و  $66.61^\circ$  وجود دارد که می‌توان آن‌ها را به صفحه‌های (۱۱۰) و (۲۰۰) ذره‌های Fe نسبت داد. همچنین، جابه‌جایی بسیار کم قله‌های مرتبط با سریا را می‌توان به قرار گرفتن نانوذره‌های آهن بر سریای توخالی نسبت داد. ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. در شکل ۳-الف نقاط شبه‌کروی را می‌توان به H-CeO<sub>2</sub> با میانگین اندازه  $7 \pm 1$  نانومتر نسبت داد. البته تا حدودی کلوخه‌شدن دیده می‌شود. ریخت‌شناسی سطح نانوذره‌ها H-CeO<sub>2</sub>/Fe در شکل ۳-ب نشان داده شده است.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

شده است. کاهش جزئی  $V_m$  و  $a_{s,BET}$  در نمونه  $H-CeO_2/Fe$  نسبت به  $H-CeO_2$  می‌تواند مربوط به قرار گرفتن نانوذره‌های آهن بر سریای توخالی باشد. در ضمن نتیجه‌ها نشان‌دهنده توزیع اندازه مزومتخلخل نانوذره‌ها است. قطر متوسط حفره‌های حسگر  $H-CeO_2/Fe$  حدود  $12.3$  نانومتر است. برپایه اطلاعات داده‌شده در شکل‌های ۶-الف و ۶-ب می‌توان شکل حفره‌ها را به صورت گلوگاه-E در نظر گرفت.

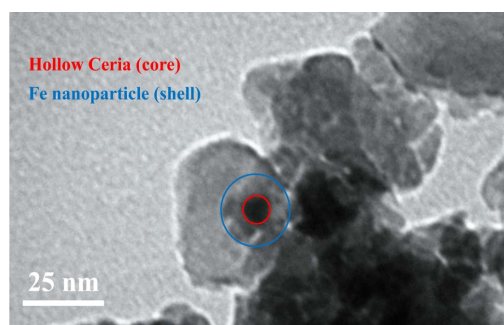
جدول ۱ نتیجه‌های آنالیز BET نمونه‌های سنتز شده

حسگر	حجم منافذ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	سطح ویژه ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	میانگین قطر منافذ (nm)
H-CeO <sub>2</sub>	۱۷,۲۷۸	۷۵	۱۰,۴۰
H-CeO <sub>2</sub> /Fe	۱۴,۶۷۹	۶۴	۱۲,۳۵

#### ویژگی‌های سنجش گاز نانوحسگر $H-CeO_2/Fe$

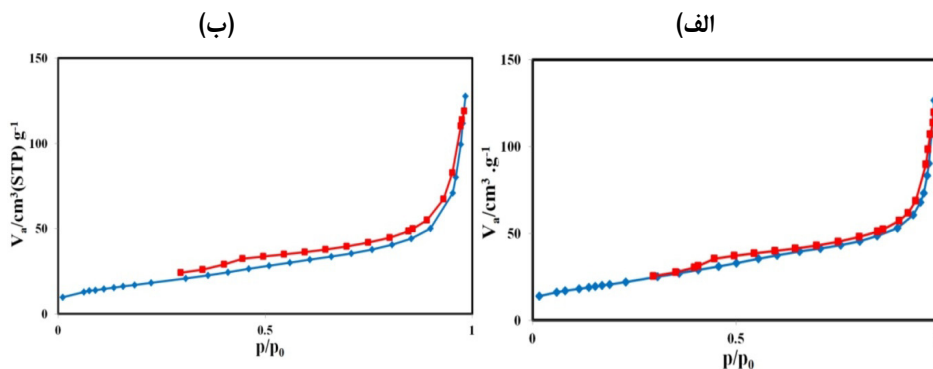
اتانول یک ماده بی‌رنگ و قابل اشتعال است. بنابراین، نظارت بر غلظت آن به صورت پیوسته، ضروری است. در این پژوهش، حساسیت و تکرارپذیری حسگر نانوحسگر  $H-CeO_2/Fe$  در دمای  $(29^\circ C)$  و رطوبت نسبی (۴۵٪ RH) نسبت به متانول، اتانول و ۲-پروپانول بررسی شده است. شکل ۶ حساسیت حسگر نسبت به VOC ها در غلظت ۵۰۰ ppm را نشان می‌دهد. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده،  $H-CeO_2$  در میان VOC ها نسبت به متانول، کمترین پاسخ (۲/۸ واحد حساسیت) و نسبت به اتانول، بیشترین پاسخ (حدود ۸۴ واحد حساسیت) را دارد. برپایه شکل ۶-ب با قرارگیری ذره‌های آهن بر حسگر  $H-CeO_2$ ، حساسیت برای هر سه ماده موردسنجش، افزایش یافته است، ولی افزایش حساسیت نسبت به اتانول بیشتر از سایر ترکیب‌های آلی فرار است. لازم به ذکر است، در این مرحله فقط حساسیت حسگرها با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. بنابراین، نمی‌توان تحلیل درستی از قابلیت یا نقاط ضعف حسگرها نسبت به یکدیگر ارائه داد و لازم است سایر عامل‌های مؤثر بررسی شوند.

حالت کروی در این نمونه تا حدودی حفظ شده و میانگین اندازه ذره‌های آن در حدود  $15 \pm 1$  نانومتر است. افزایش میانگین اندازه ذره‌ها را می‌توان به قرارگیری نانو ذره‌های Fe بر ساختار پایه  $H-CeO_2$  مرتبط دانست. همچنین، طیف‌های EDS در شکل‌های ۳-ج و ۳-د، نشان‌دهنده حضور سربیم و آهن در ساختار نانوحسگر است. تصویر TEM نانوحسگر  $H-CeO_2/Fe$  در شکل ۴ نشان داده شده است. در تصویر بزرگ‌شده ذره هسته/پوسته با گستره مشخص شده هسته  $H-CeO_2$  و پوسته نانوذره‌های Fe نشان داده شده است. اندازه هسته و پوسته (به صورت میانگین بخش‌های ضخیم‌تر و نازک‌تر) به ترتیب برابر با  $8 \pm 1$  و  $12 \pm 2$  نانومتر اندازه‌گیری شده است.

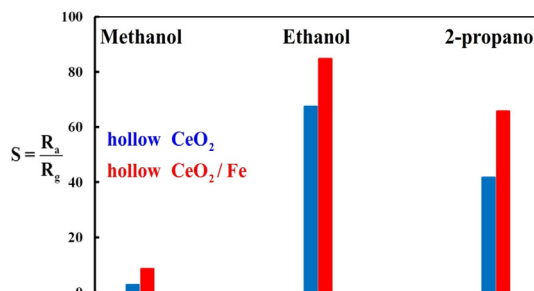


شکل ۴ تصویر TEM نمونه  $H-CeO_2/Fe$

با توجه به روند رشد کاربرد نانوذره‌ها طی چند دهه اخیر، به‌ویژه در ساخت حسگرهای گازی، ویژگی نسبت سطح به حجم بالا همیشه مورد توجه بوده است و موجب بهبود عملکرد مطلوب سنجش گاز می‌شود. تحلیل جذب-واجذب گاز  $N_2$  با روش BET برای بررسی سطح ویژه و توزیع اندازه منافذ نانوذره‌های سنتز شده به‌کار گرفته شد. نتیجه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. برپایه شکل نمودار هر دو نمونه از هم‌دما جذب نوع IV پیروی می‌کنند. همچنین، نتیجه‌های مربوط به  $V_m$  (مکان‌های پر شده از گاز)،  $a_{s,BET}$  (سطح ویژه)، حجم کل تخلخل نمونه و میانگین قطر منافذ نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه



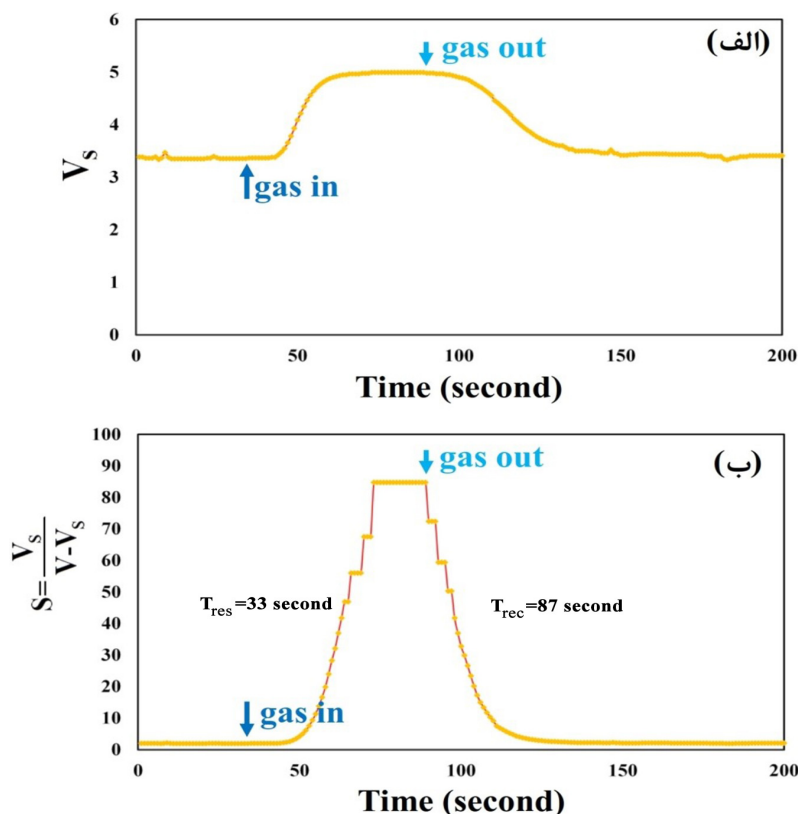
شکل ۵ همدماهای جذب-واجذب گاز نیتروژن H-CeO<sub>2</sub> (الف) و H-CeO<sub>2</sub>/Fe (ب)



شکل ۶ حساسیت حسگرهای سنتز شده نسبت به ترکیب‌های آلی فرار (VOC) در غلظت ۵۰۰ ppm و تحت شرایط پایدار (۲۹ C° و ۴۵ RH%)

اتانول مقاومت حسگر کاهش و رسانندگی آن افزایش می‌یابد. این تغییرها به‌صورت نمودار رو به بالا ثبت شد (الف). در مرحله بعد با معادله ۲ حساسیت حسگر نسبت به آلایندة محاسبه شد (شکل ۷-ب). در این اندازه‌گیری از رابطه تقسیم ولتاژ استفاده شد. بنابراین، از خطای اندازه‌گیری مقاومت جلوگیری شد و دقت اندازه‌گیری تا حد چشمگیری افزایش یافت.

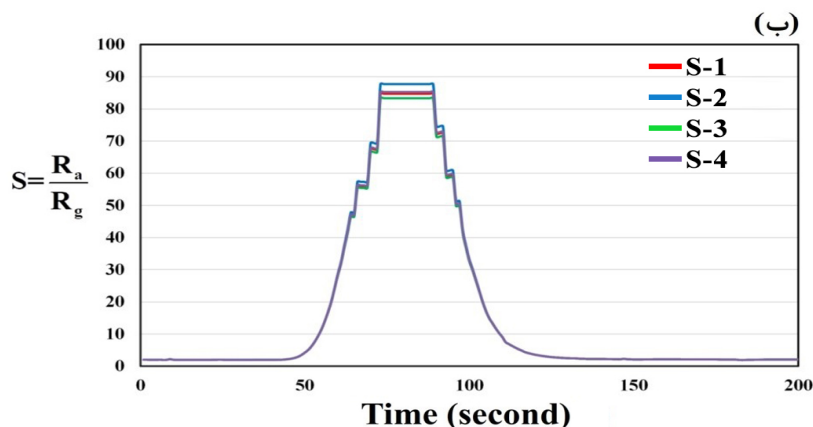
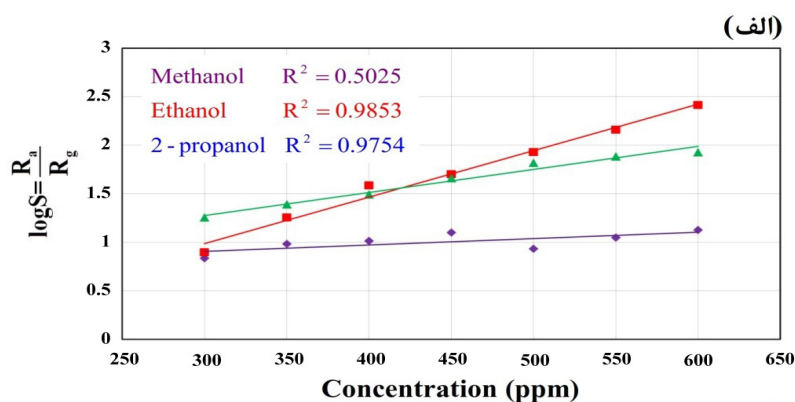
پاسخ حسگر H-CeO<sub>2</sub>/Fe برپایه ولتاژ اندازه‌گیری‌شده و منحنی حساسیت نسبت به اتانول در دمای محیط و رطوبت پایدار به ترتیب در شکل‌های ۷-الف و ۷-ب است. برای اطمینان از پایداری داده‌ها، ثبت اطلاعات، ۳۰ ثانیه پیش از تزریق نمونه آغاز شد. با تزریق گاز به درون محفظه سنجش پس از ۳۰ ثانیه و به‌محض تماس آلایندة با سطح حسگر، تغییرهای ولتاژ با دستگاه ثبت می‌شد. با ماهیت نوع-n نیم‌رسانا مورد استفاده و تجزیه گاز کاهنده



شکل ۷ نمودار اندازه‌گیری ولتاژ نسبت به اتانول در غلظت ۵۰۰ ppm (الف) و نمودار اندازه‌گیری حساسیت نسبت به اتانول در غلظت ۵۰۰ ppm (ب)

حسگر (حساسیت) است. از سوی دیگر در زمینه سنجش گاز، بیشتر کاربرد تجزیه‌ای آن موردنظر است. بنابراین، ضریب بالای ۰/۹ موردنیاز است و مقادیر کمیتر را فقط با توجه به ماهیت ماده سنتز شده می‌توان پذیرفت. بر پایه نتیجه‌ها، بیشترین رابطه خطی بین حساسیت حسگر  $H-CeO_2/Fe$  و غلظت، در نمونه اتانول مشاهده می‌شود. از این رو، می‌توان از حسگر  $H-CeO_2/Fe$  برای اندازه‌گیری کمی اتانول استفاده کرد [۲۳].

نمودار رابطه خطی لگاریتم حساسیت حسگر  $H-CeO_2/Fe$  نسبت به متانول، اتانول و ۲-پروپانول به همراه مقادیر ضریب تعیین  $(R^2)$  و معادله خط در شکل ۸-الف و تکرارپذیری اندازه‌گیری اتانول با آن در شکل ۸-ب نشان داده شده است. ضریب تعیین بیانگر رابطه بین متغیرهای مستقل و وابسته بر مقدار پاسخ است. بنابراین، هر چه مقدار این ضریب به یک نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده وابستگی متغیرهای مستقل و وابسته است. در حسگر  $H-CeO_2/Fe$ ، ضریب تعیین ۰/۹۸ بیانگر رابطه بین متغیرهای مستقل (عوامل تاثیرگذار) و پاسخ



شکل ۸ نمودار لگاریتم حساسیت در غلظت‌های ۳۰۰ تا ۶۰۰ ppm از VOCs (الف) و نمودار تکرارپذیری حسگر نسبت به اتانول در غلظت ۵۰۰ ppm (ب) تحت شرایط پایدار (۲۹ C° و ۴۵ RH%)

حسگرهای ساخته‌شده، برپایه نوع آنالیت بر حسب ppm گزارش شده است.

برپایه نتیجه‌ها، حد تشخیص حسگر H-CeO<sub>2</sub>/Fe نسبت به اتانول بسیار پایین و نسبت زمان پاسخ به بازیابی آن بسیار خوب است. تکرارپذیری بسیار عالی همراه با رابطه خطی بسیار مناسب بین غلظت اتانول و پاسخ این حسگر، نشان می‌دهد که نه تنها در تجزیه‌های کیفی، بلکه در اندازه‌گیری‌های کمی اتانول، می‌توان از این حسگر استفاده کرد. به‌منظور ارزیابی قابلیت‌های عملکردی حسگر سنتز شده، نتیجه‌های پژوهش‌های مرتبط پیرامون سنجش و اندازه‌گیری ترکیب‌های آلی فرار با مواد مبتنی بر مواد متفاوت به‌صورت

حد تشخیص (LOD) حسگرها با معادله ۳ محاسبه شد.

$$\text{LOD} = \frac{3S_a}{b} \quad (۳)$$

در معادله ۳،  $S_a$  و  $b$  به ترتیب انحراف استاندارد و شیب نمودار واسنجی هستند [۲۴]. حد تشخیص،  $\text{RSD}\%$ ، زمان‌های پاسخ و بازیابی حسگرها برای غلظت ۵۰۰ ppm اتانول تحت شرایط پایدار آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است بررسی حساسیت حسگرهای ساخته‌شده در غلظت‌های متفاوت آنالیت بر حسب ppm انجام و گزارش شده است. همچنین، حد تشخیص هر یک از



خلاصه در جدول ۳ ارائه شده است. برپایه نتیجه‌ها، نانوچندسازه H-CeO<sub>2</sub>/Fe در مقایسه با سایر مواد گزارش شده از حساسیت مناسبی تحت شرایط محیطی برخوردار است. این بهبود پاسخ را می‌توان در نتیجه اثر هم‌افزایی ذره‌های آهن بر سریا توخالی در نظر گرفت.

جدول ۲ ویژگی‌های حسگرهای ساخته شده نسبت به ترکیب‌های آلی فرار در غلظت ppm ۵۰۰ تحت شرایط پایدار آزمایش (۲۹ C° و ۴۵ RH %)

حسگر	VOC	معادله خط	R <sup>2</sup>	RSD (%)	T <sub>res</sub> /T <sub>rec</sub> <sup>*</sup> (ثانیه)	LOD (ppm)
H-CeO <sub>2</sub>	متانول	$y = 0.0951x + 0.0687$	۰.۸۰۶۶	۰.۵۱۸	-/-	۳
	اتانول	$y = 0.0621x + 1.4795$	۰.۶۰۰۸	۱.۸۶۷	۵۷-۱۳۹	۵۴
	۲-پروپانول	$y = 0.0148x + 1.5562$	۰.۸۸۶۸	۰.۰۲۹	۳۳-۸۷	۳
H-CeO <sub>2</sub> /Fe	متانول	$y = 0.0239x + 0.8740$	۰.۵۰۲۵	۰.۶۱۱	۲۵-۹۳	۴۰
	اتانول	$y = 0.2393x + 0.7485$	۰.۹۸۵۳	۱.۴۹۶	۳۳-۸۷	۵
	۲-پروپانول	$y = 0.0024x + 0.5617$	۰.۹۷۵۴	۱.۰۰۲	۵۴-۱۰۶	۸

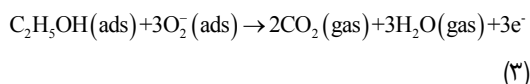
\* T<sub>res</sub>/T<sub>rec</sub>: زمان پاسخ/زمان بازیابی

جدول ۳ مقایسه سنجش ترکیب‌های آلی فرار با حسگرهای متفاوت

ماده حسگر	نمونه	غلظت (ppm)	حساسیت (R <sub>a</sub> /R <sub>g</sub> )	دما (°C)	مرجع
میکروالیاف SnO <sub>2</sub> توخالی	اتانول	۱۰۰	۱۶۰	۲۷۰	[۶]
	ایزوپروپانول	۱۰۰	۱۰۰	۲۷۰	
ZnO:Pt نانوساختار	اتانول	۵۰	۵/۲	۴۵۰	[۷]
کره‌های توخالی SnO <sub>2</sub> تزئین شده با نانوذره‌های CeO <sub>2</sub>	اتانول	۱۰۰	۳۷۰	۲۲۵	[۱۱]
V <sub>1</sub> %-CeO <sub>2</sub> /Zr <sub>1</sub> %-TiO <sub>2</sub>	اتانول	۳۴۰	۳۷.۶	R.T.	[۱۸]
	متانول	۳۴۰	۳۲.۶	R.T.	
نانوالیاف CeO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	اتانول	۱۰۰	۴۴۰	۳۴۰	[۲۲]
H-CeO <sub>2</sub>	متانول	۵۰۰	۲/۸	۲۹	پژوهش حاضر
	اتانول		۶۷.۵		
	۲-پروپانول		۴۱.۷		
H-CeO <sub>2</sub> /Fe	متانول	۵۰۰	۸/۶	۲۹	پژوهش حاضر
	اتانول		۸۴.۶		
	۲-پروپانول		۶۵.۷		

پیوندی را از هسته سریا استخراج می‌کند [۱۸]، در هسته کمبود الکترون یا حفره ایجاد خواهد شد (ساختار حفره-الکترون) و در نتیجه ضخامت لایه تخلیه افزایش می‌یابد [۱۳ و ۲۲].

وقتی حسگر در معرض گاز کاهنده مانند اتانول قرار می‌گیرد، اکسیژن بر جذب می‌شود و با مولکول‌های گاز هدف واکنش می‌دهد و  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$  و الکترون تولید می‌شود (واکنش‌های ۲ و ۳) [۲۶]. الکترون‌های تولیدشده و الکترون‌های درگیر در مرحله اول (ارسال شده از نوار ظرفیت سریا) آزاد و به نوار رسانندگی ذرات آهن بر می‌گردند. با بازگشت الکترون‌ها ضخامت لایه تخلیه کمتر می‌شود که نتیجه آن افزایش رسانندگی و کاهش مقاومت حسگر نیم‌رسانا است.



نانوذره‌های آهن در حسگر سنتز شده نقش موثری داشته و به‌عنوان عامل هم‌افزایی عمل می‌کند. بدین صورت که سرعت و شدت انتقال‌ها را دستخوش تغییر قرار می‌دهند. نانوذره‌های آهن با به تعادل‌رسانی تراز فرمی و دادن الکترون‌های پیوندی بیشتر، افزون‌بر الکترون پیوندی از نوار ظرفیت سریا، استفاده از ظرفیت بر جذب جاذب را تا سطح چشمگیری افزایش می‌دهند. در این رویکرد نانوذره‌های هالو سریا توخالی با داشتن نسبت سطح به حجم بالا موجب جذب مولکول‌های اکسیژن در مقادیر بالاتر می‌شوند. به بیان دیگر، جایگاه‌های جذب اکسیژن در سطح حسگر ساخته شده، افزایش می‌یابد و مولکول‌های اکسیژن بیشتری بر جذب می‌شوند که پیامد آن، افزایش بیشتر ضخامت لایه تخلیه حسگر است. از طرف دیگر، نانوذره‌های آهن نقل و انتقال الکترون‌ها را آسان می‌کنند و حسگر توانایی بالایی در

آلاینده‌های آلی فرار با توجه به زنجیره کربنی می‌توانند وارد واکنش‌های متفاوتی شوند. در این زمینه دو مسیر واکنش تجزیه‌ای آب‌زدایی و هیدروژن‌زدایی مورد توجه هستند. فرآورده نهایی شامل آب، کربن دی‌اکسید و الکترون است. با طولانی‌تر شدن زنجیره کربنی، مقدار و نوع فرآورده تولیدی در مرحله اولیه دچار تغییر و تحول می‌شود و در پایان بر مقدار الکترون تولیدی و در نتیجه بر مقدار حساسیت حسگر تاثیرگذار خواهد بود. از سوی دیگر طولانی‌تر شدن زنجیره کربنی موجب تفاوت در زمان مورد نیاز برای انجام واکنش و به تعادل‌رسیدن، می‌شود. بنابراین، تفاوت موجود در ظاهر نمودارهای حساسیت را می‌توان بر پایه نوع آلاینده از یکدیگر تفکیک کرد و برای تجزیه کیفی مورد استفاده قرار داد.

ویژگی سنجش حسگرهای نوع-n و نوع-p به جایگاه‌های جذب اکسیژن یا ظرفیت جذب اکسیژن سطح مرتبط است. به بیان دیگر، هرچه سطح ویژه بیشتر و ظرفیت بیشتری برای جذب اکسیژن در اختیار باشد، شدت و مقدار تغییر مقاومت نیز بیشتر خواهد بود. با قرارگیری ساختار هسته/پوسته سنتز شده در معرض هوا، مولکول‌های اکسیژن جذب سطحی می‌شوند (واکنش ۱). فرایند جذب سطحی اکسیژن شامل تولید سه گونه  $\text{O}_2^-$ ،  $\text{O}^-$  و  $\text{O}^{2-}$  است. تشکیل رادیکال‌ها تحت شرایط دمایی متفاوت رخ می‌دهد به طوری که گونه اول ( $\text{O}_2^-$ ) در دمای  $140^\circ\text{C}$ ، گونه دوم  $\text{O}^-$  در دمای  $140^\circ\text{C}$  تا  $250^\circ\text{C}$  و گونه سوم ( $\text{O}^{2-}$ ) در دمای  $250^\circ\text{C}$  تشکیل می‌شوند [۲۵].



دمای کار حسگر ساخته شده، دمای محیط است. بنابراین، پس از تماس مولکول‌های اکسیژن با سطح حسگر و بر جذب آن‌ها بر سطح نیم‌رسانا، تا حدودی به یون‌های  $\text{O}_2^-$  تبدیل می‌شوند. نتیجه این فرایند افزایش مقاومت و تغییر بار سطحی است [۱۲]. از آنجاکه اکسیژن برای بر جذب، الکترون

دیگر ترکیب‌های فرار مورد آزمایش بود. همچنین، حساسیت حسگر  $H-CeO_2/Fe$  در مقایسه با  $H-CeO_2$ ، نسبت به متانول، اتانول و ۲-پروپانول به ترتیب حدود ۶، ۱۷ و ۲۳ واحد افزایش و زمان پاسخ و بازیابی سنسور اتانول در حضور ذره‌های آهن نیز تا حدود ۵۰٪ مقدار اولیه کاهش یافت. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن ذره‌های آهن و تشکیل ساختار هسته/پوسته موجب بهبود حساسیت حسگر  $H-CeO_2/Fe$  می‌شود. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، حسگر  $H-CeO_2/Fe$  برای تجزیه‌های کمی و کیفی اتانول مناسب است.

### سپاسگزاری

نویسندگان از زحمات و همکاری بی‌دریغ مسئولان و همکاران مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام (ره) شهرری در به دست آوردن نتیجه‌های پژوهش حاضر، تشکر و قدردانی می‌کنند.

به اشتراک گذاری الکترون با مولکول‌های بر جذب شده خواهد داشت. مجموع این دو عامل موجب می‌شود که در مرحله سنسور، تغییرهای مقاومت و رسانندگی حسگر با قرارگیری در معرض آلاینده، با شدت بیشتری نسبت به حالت برهنه انجام شود. نتیجه این فرایند، افزایش حجم الکترون‌های برگشتی است که موجب ایجاد آشبار الکترونی و افزایش بیشتر رسانندگی و کاهش بیشتر مقاومت است. در نتیجه حساسیت حسگر بیشتر می‌شود.

### نتیجه گیری

حسگر اتانول مبتنی بر نانوحندسازه  $H-CeO_2/Fe$  به روش سل-ژل با کمک آب گرمایی سنتز شد. ریخت و ویژگی ساختاری آن با روش‌های SEM، TEM، EDS، XRD و BET بررسی شد. نانوحندسازه ساخته شده برای سنسور اتانول و سایر ترکیب‌های آلی فرار به کار گرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که حساسیت هر دو حسگر نسبت به اتانول بیش از

### مراجع

- [1] Righettoni, M.; Tricoli, A.; Pratsinis, S.E.; Anal. Chem. 82, 3581–3587, 2010.
- [2] Li, G.; Cheng, Z.; Xiang, Q.; Yan, L.; Wang, X.; Xu, J.Q.; Sens. Actuat. B: Chem. 283, 590–601, 2019.
- [3] Hunter, G.W.; Akbar, S.; Bhansali, S.; Daniele, M.; Erb, P.D.; Johnson, K.; Liu, C.C.; Miller, D.; Oralkan, O.; Hesketh, P.J.; Manickam, P.; Vander Wal, R.L.; J. Electrochem. Soc. 167, 037570, 2020.
- [4] Amiri, V.; Roshan, H.; Mirzaei, A.; Neri, G.; Ayyesh, A.I.; Chemosensors 89(4), 105, 2020.
- [5] Zito, C.A.; Perfecto, T.M.; Dippel, A.C.; Volanti, D.P.; Koziej, D.; ACS Appl. Mater. Interfaces 12(15), 17745–17751, 2020.
- [6] Zou, Y.; Chen, S.; Sun, J.; Liu, J.; Che, Y.; Liu, X.; Zhang, J.; Yang, D.; ACS Sens. 2(7), 897–902, 2017.
- [7] Wongrat, E.; Chanlek, N.; Chueaiarrom, C.; Thupthimchun, W.; Samransuksamer, B.; Choopun, S.; Ceram. Int. 43(1), 557-566, 2017.
- [8] Vuong, N.M.; Hieu, N.M.; Hieu, H.N.; Yi, H.; Kim, D.; Han, Y.S.; Kim, M.; Sens. Actuat. B Chem. 192, 327–333, 2014.
- [9] Wang, P.; Sui, L.; Yu, H.; Zhang, X.; Cheng, X.; Gao, S.; Zhao, H.; Huo, L.; Xu, Y.; Wu, H.; Sens. Actuat. B Chem. 326, 128796, 2021.
- [10] Majhi, S.M.; Rai, P.; Yu, Y.; ACS Appl. Mater. Interfaces 7(18), 9462–9468, 2015.
- [11] Liu, J.; Dai, M.; Wang, T.; Sun, P.; Liang, X.; Lu, G.; Shimano, K.; Yamazoe, N.; ACS Appl. Mater. Interfaces 8(10), 6669–6677, 2016.
- [12] Su, C.; Zhang, L.; Han, Y.; Ren, C.; Zeng, M.; Zhou, Z.; Su, Y.; Hu, N.; Wei, H.; Yang,

- Z.; Sens. Actuat. B. Chem. 304, 127347, 2020.
- [13] Cao, P.; Yang, Z.; Navale, S.T.; Han, S.; Liu, X.; Liu, W.; Lu, Y.; Stadler, F.J.; Zhu, D.; Sens. Actuat. B Chem. 298, 126850, 2019.
- [14] Deng, W.; Chen, D.; Hu, J.; Chen, L.; RSC Adv. 98(5), 80158-80169, 2015.
- [15] Caruso, R.; Susha, A.; Caruso, F.; Chem. Mater. 13(2), 400-409, 2001.
- [16] Hu, J.; Chen, M.; Fang, X.; Wu, L.; Chem. Soc. Rev. 11(40), 5472, 2011.
- [17] Zhang, J.; J. Phys. Chem. Lett. 1(4), 686-695, 2010.
- [18] Zakaria, S.A.; Samadi, S.; Cordshooli, G.A.; Sens. Actuat. A Phys. 318, 112226, 2021.
- [19] Hu, J.; Sun, Y.; Xue, Y.; Zhang, M.; Li, P.; Lian, K.; Zhuiykov, S.; Zhang, W.; Chen, Y.; Sens. Actuat. B Chem. 257, 124-135, 2018.
- [20] Rasouli, Z.; Yousefi, M.; Samadi, S.; Kalateh, K.; Torbati, M.B.; J. Nanoanalysis 4(4), 280-289, 2018.
- [21] Samadi, S.; Cordshooli, G.A.; Yousefi, M.; Kalateh, K.; Zakaria, S.A.; Sen. Review 38(4), 458-466, 2018.
- [22] Yan, S.; Liang, X.; Song, H.; Ma, S.; Lu, Y.; Ceram. Int. 44(1), 358-363, 2018.
- [23] Hosseinzadeh, H.; Tohidi, G.; J. Saudi Chem. Soc. 101371, 2021.
- [24] Burgués, J.; Jiménez-Soto, J.M.; Marco, S.; Anal. Chim. Acta. 1013, 13-25, 2018.
- [25] Song, Y.; Zhang, Y.; Ma, M.; Ren, J.; Liu, C.; Tan, J.; Ceram. Int. 46, 16337-16344, 2020.
- [26] Xu, J.; Han, J.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Xie, B.; Sens. Actuat. B Chem. 132, 334-339, 2008.

## Low temperature ethanol vapor sensor based on H-CeO<sub>2</sub>/Fe nanocomposite: Ultra-sensitive, selective and repeatable performance

E. Yosefian<sup>1</sup>, S. Samadi<sup>2</sup>, Kh. Kalateh<sup>3</sup>, M. Yousefi<sup>4</sup>, A. Parsa<sup>2</sup>

1. PhD Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Assistant Professor of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Associate Professor of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this paper, hollow-CeO<sub>2</sub>/Fe (H-CeO<sub>2</sub>/Fe) nanocomposite was synthesized by hydrothermal assisted sol-gel method and the sensitivity of this gas sensor to ethanol, 2-propanol, and methanol was investigated. The structural properties and morphology of H-CeO<sub>2</sub>/Fe nanocomposite were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), BET, and transmission electron microscopy (TEM). The synthesized sensor sensitivity to ethanol was higher than the other volatile organic compounds at 29 °C and relative humidity (RH) of 45%. The sensitivity, reproducibility, response, and recovery times as performance characteristics and relative standard deviation (RSD), limit of detection (LOD), and determination coefficient were also evaluated. The results showed that the H-CeO<sub>2</sub>/Fe sensor could be used to quantitative and qualitative analysis of ethanol. The response mechanism of the sensor to ethanol was also discussed.

**Keywords:** Nanocomposite, Hollow ceria (H-CeO<sub>2</sub>), Volatile organic compounds (VOCs), Gas sensor.