



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

ساخت حسگرهای گازی بر پایه‌ی نانوساختارهای دی‌اکسید قلع برای کاربردهای صنعتی

نگارنده : ندا فلاح

استاد راهنما

دکتر حمید هراتی‌زاده

بهمن ۱۳۹۶



فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم ندا فلاح با شماره دانشجویی ۹۳۱۳۱۲۴ رشته فیزیک گرایش علوم و فناوری نانو-نانوفیزیک تحت عنوان ساخت حسگرهای گازی بر پایه نانوساختارهای دی اکسید قلع برای کاربردهای صنعتی که در تاریخ ۹۶/۱۱/۰۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ... درجه ...)

مردود

نوع تحقیق: نظری عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استاد	حمید هراتی زاده	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
	استادیار	سید ایمان حسینی	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	مرتضی ایزدی فرد	۵- استاد ممتحن اول
	استادیار	محمد رضا فدوی اسلام	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

مهر دانشکده و امضاء و تاریخ:



تصوه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

برای مادرم

تقدیر و تشکر

انجام این پروژه را مدیون زحمات استاد فرزانه‌ام، جناب آقای دکتر هراتی‌زاده هستم چراکه بدون راهنمایی‌های ایشان تامین این پایان‌نامه بسیار مشکل می‌نمود. لذا از زحمات ایشان تشکر می‌نمایم و طول عمر باعزت را برایشان از خداوند مسالت می‌نمایم.

و در پایان از تمام کسانی‌که در انجام این پروژه، موجب دلگرمی بنده بودند تشکر می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب ندا فلاح دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه طراحی و ساخت حسگرهای گازی بر پایه‌ی نانوساختارهای دی‌اکسیدقلع برای کاربردهای صنعتی تحت راهنمایی دکتر حمید هراتی‌زاده متعهد می‌شوم .

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .

در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .

مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .

کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید .

حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ:

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

چکیده:

در این پایان نامه، نانوذرات SnO_2 به روش هیدروترمال که روشی با قابلیت تولید انبوه و اقتصادی است، با پیش ماده‌ی $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و آمونیاک به عنوان افزایش دهنده‌ی PH محلول، در PH برابر با ۹ و در دمای 180°C به مدت ۲۴ ساعت سنتز شد. ویژگی‌های ساختاری و نوری و ریخت‌شناسی سطح نانوذرات به ترتیب با روش‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌نگاری نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد مطالعه قرار گرفت.

تصاویر آنالیز FESEM یکنواختی نانوذرات را در اندازه و شکل نشان داد. شکل نانوذرات سنتز شده، نزدیک به کروی بود و ابعاد آن‌ها حدود ۷-۱۱ نانومتر گزارش شد.

نانوذرات SnO_2 سنتز شده، گزینه‌ی مناسبی برای بررسی خواص حسگری گازی بودند. نانوحسگرهای گازی با هدف استفاده در صنعت و تجاری‌سازی آن‌ها طراحی و ساخته شدند و خواص حسگری گازی آن‌ها توسط سیستم تست حسگری گاز GST برای گاز مایع (LPG) و گاز اتانول بررسی گردید. از نتایج امیدوارکننده‌ی این تحقیق می‌توان به تشخیص گاز اتانول در غلظت 90 ppm اشاره نمود. نقطه‌ی قوت این بررسی را می‌توان در سریع بودن زمان پاسخ و بازیابی نمونه‌ها دانست که در بیشتر آزمایش‌ها حدود ۵ ثانیه گزارش شد.

کلمات کلیدی: هیدروترمال، حسگر گازی، نانوذرات SnO_2 ، حسگری گاز اتانول

فهرست مطالب

۱	فصل اول : نانوساختارها
۱-۱	مقدمه
۲	۲-۱ نانوذرات
۵	۱-۲-۱ سنتز نانوذرات اکسیدفلزی
۷	۲-۲-۱ آشنایی با نانوذرات SnO ₂
۱۱	۳-۱ فنآوری هیدروترمال
۱۳	۱-۳-۱ اتوکلاو
۱۶	۴-۱ مروری بر برخی از روش‌های مشخصه‌یابی نانوساختارها:
۱۸	۲ فصل دوم : حسگرهای گاز
۱۹	۱-۲ معرفی حسگرها
۲۰	۲-۲ آشنایی با حسگرهای گازی
۲۲	۱-۲-۲ مشخصه‌یابی حسگرهای گازی
۲۳	۲-۲-۲ حسگرهای گازی نیم‌رسانای اکسید فلزی
۲۴	۳-۲ مکانیزم پاسخ حسگرهای نیم‌رسانای اکسیدفلزی
۲۶	۱-۳-۲ تاثیر بخار الکل بر مکانیزم پاسخ
۲۸	۴-۲ راکتور تست حسگری گاز
۳۰	۳ فصل سوم: مروری بر مقالات
۳۳	۱-۳ سنتز نانوساختارهای SnO ₂ به روش هیدروترمال
۳۴	۲-۳ سنتز نانوذرات SnO ₂ با استفاده از روش هیدروترمال برای حسگری گازی
۴۰	۳-۳ نانو صفحات SnO ₂ : سنتز به روش هیدروترمال و خواص حسگری گاز
۴۴	۴ فصل چهارم: بررسی و تحلیل نتایج حاصل از انجام کارهای آزمایشگاهی
۵۱	۱-۴ مقدمه
۵۲	۲-۴ سنتز نانوذرات دی‌اکسید قلع به روش هیدروترمال
۵۲	۱-۲-۴ بررسی ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها

۶۰	-----	۳-۴ ساخت قطعه
۶۴	-----	۴-۴ نتایج حسگری نمونه‌های ساخته شده
۷۰	-----	۵ پیوست‌ها
۷۷	-----	مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: انواع مختلف نانومواد. الف) صفر بعدی. ب) یک بعدی. ج) دو بعدی. د) سه بعدی. ۵
- شکل ۲-۱: نقشه‌ی دما-فشار مربوط به فن‌آوری‌های پردازش مواد [۱۸]. ۱۵
- شکل ۳-۱: اتوکلاو همه منظوره [۱۸]. ۱۷
- شکل ۱-۲: سیستم اندازه‌گیری حسگری GST-320. ۳۱
- شکل ۱-۳: الگوی XRD واکنش‌های انجام شده بعد از دماها و زمان‌های متفاوت مربوط به نانوساختارهای سنتز شده‌ی SnO_2 . ۳۷
- شکل ۲-۳: تصاویر FE-SEM از نانوساختارهای SnO_2 سنتز شده پس از دما و زمان‌های متفاوت: (a) ۱۸-۱۸۰ ساعت، (b) ۱۶۰-۴۲ ساعت، (c) ۱۶۰-۷۲ ساعت، (d) ۱۶۰-۱۸ ساعت، (e) ۱۸۰-۴۲ ساعت، (f) ۸-۲۰۰ ساعت، (g) ۳۰-۲۰۰ ساعت، (h) ۲۰۰-۴۲ ساعت در بزرگ‌نمایی کم و (i) در ۴۲-۲۰۰ ساعت با بزرگ‌نمایی بالا. ۳۸
- شکل ۳-۳: (a, b) تصاویر TEM از کره‌های توخالی SnO_2 برای نمونه‌های ۱۶۰-۴۲ ساعت، (c) تصویر TEM از نانومیله‌های SnO_2 ، (d) تصویر HRTEM از یک نانو ذره SnO_2 ، (e) الگوی SAED از نانومیله‌های منفرد برای ۱۸۰-۱۸ ساعت، (f, g) تصویر TEM از نانومیله‌ها SnO_2 و تصویر HRTEM از یک انومیله SnO_2 برای نمونه ۸-۲۰۰ ساعت و (h, i) تصویر TEM از نانومیله‌های SnO_2 و تصویر HRTEM یک نانومیله‌ی SnO_2 برای نمونه‌ی ۲۰۰-۴۲ ساعت. ۳۹
- شکل ۴-۳: تخمین انرژی گاف نواری مربوط به نانومیله‌ها و کره‌های توخالی SnO_2 در دماهای هیدروترمال مختلف. ۴۰
- شکل ۵-۳: (a) تصویر HRTEM مربوط به SnO_2 سنتز شده. (b) تصویر HRTEM مربوط به SnO_2 بعد از بهبود حرارتی در 300°C به مدت ۱ ساعت. ۴۱
- شکل ۶-۳: الگوی XRD مربوط به SnO_2 (a) سنتز شده و SnO_2 (b) بهبود حرارتی یافته. ۴۲
- شکل ۷-۳: پاسخ تکرارپذیر مربوط به SnO_2 (a) سنتز شده و SnO_2 (b) بهبود حرارتی یافته نسبت به اتانول (۲۵ ppm) در 220°C . ۴۳
- شکل ۸-۳: پاسخ دینامیکی مربوط به حسگرهای SnO_2 (a) سنتز شده و (b) بهبود حرارتی یافته در 220°C نسبت به گاز اتانول با غلظت ۵۰۰ ppm-۱/۷. ۴۴
- شکل ۹-۳: خصوصیات ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده‌ی SnO_2 : (a) پانورامیک، (b) تصاویر FESEM بزرگ شده و (c) تصویر TEM مربوط به نانوصفحات. ۴۵

- شکل ۳-۱: تصاویر FESEM نمونه‌هایی که با استفاده از (a) ۵ میلی مول سیترات سدیم، (ب) ۱۰ میلی مول سدیم سیترات، (ج) ۰/۹ گرم PVP ----- ۴۶
- شکل ۳-۱۱: الگوهای XRD نمونه‌های SnO₂ سنتز شده قبل و بعد از پخت ----- ۴۷
- شکل ۳-۱۲: پاسخ حسگر به ۱۰۰ PPM اتانول به عنوان تابعی از دمای عملیاتی. ----- ۴۸
- شکل ۳-۱۳: (a) پاسخ حسگر نانورقه‌های SnO₂ به ۱۰۰ ppm گازهای مختلف در ۲۵۰ °C (b) پاسخ حسگر نسبت به غلظت اتانول در ۲۵۰ °C ----- ۴۹
- شکل ۳-۱۴: (a) پاسخ حسگر نانورقه‌های SnO₂ به ۵۰۰ ppm CO بر حسب دمای عملیاتی (b) پاسخ حسگر به CO ۲۰۰ ppm در ۳۰۰ °C ----- ۵۰
- شکل ۴-۱: اتوکلاو (a) با پوشش داخلی تفلون و حجم ۱۰۰ سی سی و (b) با پوشش داخلی شیشه‌ی نشکن و حجم ۵۰ سی سی ----- ۵۴
- شکل ۴-۲: آزمایش کلرزدایی و تست AgNO₃ مربوط به نمونه‌های (a) ۱ و (b) ۲ ----- ۵۴
- شکل ۴-۳: تصویر میکروسکوپی نوری با بزرگ‌نمایی ۴۰ از پودر تهیه شده از نمونه‌ی ۱ ----- ۵۵
- شکل ۴-۴: الگوی پراش پرتو X (XRD) مربوط به نمونه‌های پودری دیاکسیدقلع ----- ۵۶
- شکل ۴-۵: تصاویر FESEM با مقیاس به ترتیب (a) ۵۰۰ nm و (b) ۲۰۰ nm مربوط به نمونه‌ی ۱ ----- ۵۷
- شکل ۴-۶: آنالیز EDS مربوط به نمونه‌ی ۱ ----- ۵۸
- شکل ۴-۷: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به نمونه‌ی ۱ ----- ۵۹
- شکل ۴-۸: نمودار جذب نوری بر حسب طول موج مربوط به نمونه‌ی ۱ ----- ۵۹
- شکل ۴-۹: نمودار گاف نواری مربوط به نمونه‌ی ۱ ----- ۶۰
- شکل ۴-۱۰: طرحی شماتیک از ساختار حسگر گازی (a) ساختار پایه و (b) ساختار استوانه ----- ۶۱
- شکل ۴-۱۱: حسگر گازی صنعتی لایه نازک SnO₂ مدل MQ5 ----- ۶۲
- شکل ۴-۱۲: تصویر میکروسکوپی از یک حسگر گازی صنعتی لایه نازک SnO₂ بدون وجود درپوش ----- ۶۳
- شکل ۴-۱۳: (a) نمای کلی نمونه‌ی آماده شده پس از حذف ماده‌ی حساس و (b) تصویر میکروسکوپ ----- ۶۳
- نوری از آن با بزرگ‌نمایی ۲۵ ----- ۶۳
- شکل ۴-۱۴: تصویر میکروسکوپ نوری از لایه‌نشانی ماده‌ی حساس سنتز شده بر روی زیرلایه‌ی آلومینا ----- ۶۴
- شکل ۴-۱۵: حسگری گاز مایع در غلظت ۲۰۰۰ ppm ----- ۶۵

- شکل ۱۶-۴: حسگری گاز اتانول در غلظت ۹۰ ppm ----- ۶۶
- شکل ۱۷-۴: حسگری گاز اتانول در غلظت ۱۰۰۰ ppm ----- ۶۷
- شکل ۱۸-۴: حسگری گاز اتانول در غلظت ۲۰۰۰ ppm ----- ۶۸
- شکل ۱۹-۴: دستگاه پراش پرتو X مدل D8-Advance Bruker ----- ۷۱
- شکل ۲۰-۴: طرحی شماتیک از یک شبکه بلوری برای ----- ۷۱
- نشان دادن قانون براگ [۳۲] ----- ۷۱
- شکل ۲۱-۴: دستگاه FESEM مدل (MIRA3TESCAN-XMU) ----- ۷۴
- شکل ۲۲-۴: دستگاه طیف‌نگاری نوری مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800) ----- ۷۵

فصل اول : نانساختارها

۱-۱ مقدمه

در سال ۱۹۵۹ ریچارد فاینمن^۱ مقاله‌ای را درباره‌ی قابلیت‌های فناوری نانو در آینده منتشر ساخت. با وجود موفقیت‌هایی که توسط بسیاری تا آن زمان کسب شده بود، ریچارد. پی. فاینمن را به عنوان پایه‌گذار این علم می‌شناسند. فاینمن که بعدها جایزه نوبل را در فیزیک دریافت کرد در آن سال در یک مهمانی شام که توسط انجمن فیزیک آمریکا برگزار شده بود، سخنرانی کرد و ایده فناوری نانو را برای عموم مردم آشکار ساخت. عنوان سخنرانی وی «فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد» بود. سخنرانی او شامل این مطلب بود که می‌توان تمام دایره‌المعارف بریتانیکا را بر روی یک سنجاق نگارش کرد. او همچنین از دوتایی کردن اتم‌ها برای کاهش ابعاد رایانه‌ها سخن گفت (در آن زمان ابعاد کامپیوترها بسیار بزرگتر از ابعاد کنونی بودند اما او احتمال می‌داد که ابعاد آن‌ها را بتوان حتی از ابعاد کامپیوترهای کنونی نیز کوچکتر کرد.) او همچنین در آن سخنرانی توسعه بیشتر فناوری نانو را پیش‌بینی نمود [۱].

در سال‌های اخیر، نانومواد به دلیل نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها، خصوصیات افزایش یافته‌ی اثرات اندازه کوانتومی و کسر بزرگی از موقعیت‌های سطحی مشابه شیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. فناوری نانو مطالعه بر روی کنترل مواد در مقیاس‌های مولکولی و اتمی را دربرمی‌گیرد. نانو مواد حداقل دارای یک بعد در محدوده‌ی ۱۰۰-۱ نانومتر می‌باشند. این تکنولوژی در زمینه‌های مختلفی از جمله گسترش فیزیک دستگاه‌های رایج، روش‌های نوین مبتنی بر خودآرایی^۲ مولکولی، توسعه مواد جدید با ابعادی در مقیاس نانو و حتی کنترل مستقیم ماده در مقیاس اتمی به کار گرفته می‌شود [۳].

از کاربردهای وسیع فناوری نانو می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۴]:

^۱ Feynman
^۲ Self-assembly

۱- پزشکی و بدن انسان

۲- طراحی و ساختن مواد سبک وزن، پر قدرت و مقاوم در برابر حرارت

۳- افزایش ظرفیت ذخیره سازی اطلاعات تا ۱۰۰۰ برابر یا بیشتر از مقدار کنونی

۴- کاربرد آن در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی از جمله :

- استفاده از نانومواد برای افزایش ضریب برداشت از مخازن
- نانوکاتالیست‌ها در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی
- سیستم‌های نانوفیلتراسیون و جداسازی
- ذخیره سازی انرژی
- کاهش آلاینده‌ها و توسعه فناوری سبز

۵- سلول‌های خورشیدی

۶- نانوسنسورها و نانوبیوسنسورها

یکی از جنبه‌های جذاب علم در مقیاس نانو، تغییرات وابسته به اندازه و شکل در خواص ماده است. به همین دلیل برای یافتن پارامترهای متفاوتی که به‌طور مستقیم بر خواص مواد در مقیاس طول تاثیرگذارند، تلاش‌های بسیاری انجام شده است. در این میان، شکل نقش مهمی در تعیین خواص نانومواد ایفا می‌کند. از این‌رو توجه شایانی به سنتز نانومواد بر اساس شکل آن‌ها شده است.

بسیاری از ویژگی‌های غیرمعمول این مواد به دلیل موقعیت الکترون‌ها، فونون‌ها، میدان‌های الکتریکی اطراف ذرات و همچنین نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها به‌وجود می‌آیند. اتم‌های سطحی در نانومواد دارای نزدیک‌ترین همسایه‌های کمتری هستند و از این‌رو اتصال و پیوستگی رضایت‌بخشی بر روی سطح ندارند. با توجه به این، آن‌ها تحت یک نیروی هدایت شده‌ی درونی قرار می‌گیرند که منجر به کوتاه شدن فاصله‌ی اتصال بین اتم‌های سطح و اتم‌های حجم می‌شود. این کوتاه شدن اتصال

بسیار قابل توجه است زیرا نسبت اتم‌های سطح به اتم‌های داخلی افزایش می‌یابد. انرژی اضافی متعلق به اتم‌های سطحی منجر به تغییر خواص مواد حجمی از جمله ریخت‌شناسی، گاف نواری و واکنش‌پذیری، سختی و خواص مغناطیسی، کاتالیزوری و اپتوالکترونیکی آن‌ها می‌شود. بنابراین هرچه شعاع ذره کاهش می‌یابد، پتانسیل شیمیایی آن افزایش پیدا کرده و در نتیجه منجر به سطحی واکنش‌پذیرتر می‌گردد. این یکی از مهم‌ترین ویژگی‌هایی است که نانومواد را از مواد توده‌ای متمایز می‌کند. همچنین حرکت محدود الکترون‌ها، حفره‌ها، اکسیتون‌ها، فونون‌ها و پلاسمون‌ها با توجه به شکل فیزیکی یک شی، دلیل تغییر خواص نانوسیستم‌های معمول است.

به‌طور کلی نانومواد به دو دسته‌ی ایزوتروپیک^۱ و آنیزوتروپیک^۲ تقسیم می‌شوند.

در نانومواد ایزوتروپیک یا صفربعدی، صرف‌نظر از جهت، به دلیل محصور شدن الکترون‌ها به یک اندازه در هر سه بعد، خواص به‌طور کاملاً مشابه کم و زیاد می‌شود. در این مورد، هر سه بعد برای شی مورد مطالعه یکسان است. از طرفی دیگر نانومواد که نشان‌دهنده‌ی خواص فیزیکی و شیمیایی وابسته به جهت و بعد می‌باشند، به عنوان نانومواد آنیزوتروپیک شناخته می‌شوند که شامل نانوساختارهای یک، دو و سه بعدی هستند. در این مورد حرکت الکترون‌ها در ابعاد مختلف امکان‌پذیر می‌باشد. تنظیم خواص ایزوتروپیک‌ها در مقایسه با آنیزوتروپیک‌ها مشکل خواهد بود.

نمایش تصویری از نانومواد ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک که بر اساس ابعاد دسته‌بندی شده‌اند را می‌توان در شکل ۱-۱ مشاهده نمود.

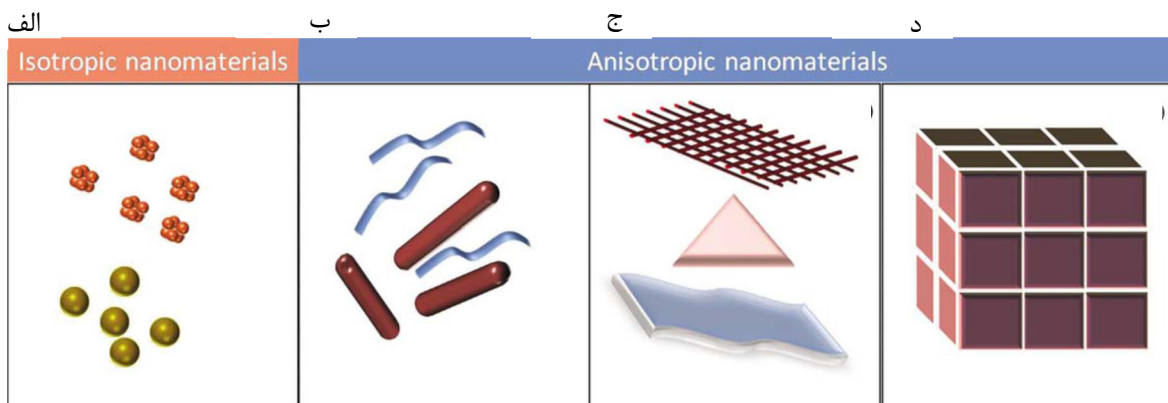
¹ Isotropic
² Anisotropic

تا کنون طیف متنوعی از نانومواد آنیزوتروپیک گزارش شده است.

۱- یک بعدی : نانومیله‌ها^۱ نانوسیم‌ها^۲، نانولوله‌ها^۳ و غیره.

۲- دو بعدی : مثلثی‌ها^۴، ریبون‌ها^۵ و غیره.

۳- سه بعدی : هرمی‌ها^۶، فلاورها^۷ و غیره [۵].



شکل ۱-۱: انواع مختلف نانومواد. الف) صفر بعدی. ب) یک بعدی. ج) دو بعدی. د) سه بعدی

۲-۱ نانوذرات

نانوذرات (NPs)، ذرات بسیار ریزی با حداقل یک بعد در محدوده‌ی نانومتری هستند (۱۰۰-۱). این ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، در مقایسه با حالات توده‌ای بسیار واکنش‌پذیر، تطبیق‌پذیر و مستحکم می‌باشند. این ویژگی‌ها بدون محدودیت است [۶].

همان‌طور که در ۱-۱ اشاره شد نانوذرات اگر دارای محدودیت در هر سه بعد باشند، به عبارت دیگر صفر بعدی باشند، ایزوتروپیک و در غیر این صورت آنیزوتروپیک هستند.

¹ Nanoroads
² Nanowires
³ Nanotubes
⁴ Triangles
⁵ Ribbons
⁶ Pyramids
⁷ Flowers

نانوذرات می‌توانند از محدوده‌ی وسیعی از مواد تولید شوند که متداول‌ترین آن‌ها سرامیک‌های اکسید-فلزی [۷]، سیلیکات‌ها [۸]، سرامیک‌های غیراکسیدی [۹]، مواد پلیمری [۱۰] و نیمه‌رساناهای مرکب از جمله نیمه‌رساناهای اکسید-فلزی [۱۱] هستند.

به عنوان نتیجه‌ای از تحقیقات اساسی و کاربردی دانشمندان در سراسر جهان می‌توان گفت گستره‌ی وسیعی از کاربردها و موارد مصرف نانومواد وجود دارد.

دسته‌ای از نانومواد، اکسیدهای فلزی (MeO)^۱، در اندازه‌های ۱ تا ۱۰۰ نانومتر و در اشکال مختلف می‌باشند. نانوذرات اکسید-فلزی دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی مربوط به اندازه نانومتری آن‌ها می‌باشند. به همین دلیل از جهات گوناگون پیشنهاد می‌شوند. آن‌ها اجزای کلیدی در تجزیه، تشخیص، انتقال دارو، نیمه‌رساناها، حسگری و سلول‌های سوختی اکسید جامد می‌باشند [۱۲]. سطوح نانو ساختاری اکسید فلزی دارای کاتیون‌های فلزی هستند که در میان آنیون‌های اکسیژن پراکنده شده‌اند که به‌طور ذاتی مشابه ترکیبات فلزی تک هسته‌ای در محلول می‌باشند.

اکسیدهای فلزی عمدتاً به تنهایی از عناصر فلز و اکسیژن تشکیل می‌شوند. عناصر فلزی اساساً در دو دسته مورد توجه قرار می‌گیرند: با نقطه ذوب بالا مانند آلومینیوم (Al)، وانادیوم (V)، تیتانیوم (Ti) و نیکل (Ni) یا با نقطه ذوب پایین مانند روی (Zn) و قلع (Sn). به‌طور کلی، اکسیدهای تشکیل شده از فلزاتی که در میانه‌ی جدول تناوبی قرار دارند، به‌طور طبیعی فلزی یا نیمه‌رسانا هستند. مانند CuO، ZnO، NiO، TiO₂، SnO₂، Fe₂O₃ و Cr₂O₃. در حالی که آن‌هایی که از فلزات سمت راست یا چپ جدول تناوبی تشکیل شده‌اند، در طبیعت به‌صورت عایق می‌باشند. از جمله MgO و CaO [۱۳].

^۱ Metal Oxides

خصوصیتی که اکسیدهای فلزی را مفید و ارزشمند می‌دارد، توانایی تبادل بار با دیگر مولکول‌ها می‌باشد. توانایی دو ماده در تبادل بار نیازمند هم‌ترازی نزدیک حالت‌های دهنده^۱ و پذیرنده^۲ در هر دو ماده است. حالت‌های دهنده و پذیرنده‌ی یک مولکول، به ترتیب اوربیتال‌های مرزی اشغال شده و اشغال نشده می‌باشند.

بر اساس ساختارهای الکترونیکی مختلف، اکسیدهای فلزی خصوصیات فلزی، نیمه هادی و عایق از خود به نمایش می‌گذارند.

نیمرساناها بیشتر به سه دسته‌ی نوع- i ^۳، نوع- n ^۴ و نوع- p ^۵ تقسیم می‌شوند. نیمرساناهای ذاتی (نوع- i)، خواص عایق‌ها و رساناها را یک‌جا دربردارند.

نوع- n ، اکسیدهای نیمرسانای الکترون-دهنده با الکترون‌های آزاد به عنوان حامل‌های بار هستند و شامل زیادی کاتیون و یا کمبود آنیون می‌باشند [۱۲].

نوع- p ، نیمه‌هادی‌های الکترون-گیرنده شامل یک اکسید دارای کمبود کاتیون می‌باشند و این جای خالی کاتیون، الکترون‌های اضافی را برای واکنش‌پذیری فراهم می‌کند

۱-۲-۱ سنتز نانوذرات اکسیدفلزی

در چند دهه‌ی گذشته روش‌های بسیاری برای سنتز نانوذرات توسعه داده شده است.

صرف‌نظر از تکنیک، هدف از سنتز ذرات به‌طور کلی بر چند مورد متمرکز است: [۱۴]

۱- کمینه و کنترل کردن اندازه ذرات

¹ Donor
² Acceptor
³ i-type
⁴ n-type
⁵ p-type

۲- حفظ توزیع اندازه باریک

۳- کنترل ریخت‌شناسی ذرات

۴- کنترل بلورینگی

توانایی کنترل اندازه، تغییر خواص ذرات را امکان‌پذیر می‌سازد. در حالی که توزیع اندازه باریک، دقت بیشتری را به همراه دارد که این امر برای مطالعه‌ی اثرات وابسته به اندازه مورد نیاز می‌باشد. شکل ذرات و ساختار بلوری نیز می‌تواند خواص مواد را تحت تاثیر قرار دهد.

به‌طور کلی روش‌های سنتز نانوذرات می‌توانند به دو دسته تقسیم شوند: [۱۵]

- روش‌های فاز گاز

- روش‌های فاز چگال

این دو دسته از سنتز نانوذرات با مزایا و محدودیت‌های منحصر به فردی مشخص می‌شوند.

روش‌های فاز گاز:

تا به حال برای تهیه نانوذرات چندین روش سنتز در فاز گاز مورد استفاده قرار گرفته است. این روش‌ها هم با استفاده از جوهای بی‌هوازی (راکد) و هم جوهای واکنش‌پذیر، در فشارهای مختلف انجام‌پذیرند. روش‌های سنتز نانوذرات در فاز گاز شامل الکترواسپری^۱، پایرولیز تابشی^۲، تبخیر و تراکم با استفاده از لیزرها و دیگر منابع گرمایی، تخریب لیزری و سنتز پلاسما انجام می‌شوند. این روش‌ها نانوذرات را بر پایه‌ی خنک‌سازی سریع مواد بخار شده در یک بستر محدود، سنتز می‌کنند. در این‌گونه روش‌ها اندازه‌ی ذرات به خواص مواد و همچنین شرایط تبخیر بستگی دارد.

¹ Electrospray

² Flame pyrolysis

روش‌های فاز چگال:

این دسته از سنتز نانوذرات شامل به‌کار بردن مواد در فازهای متراکم شده (جامد یا مایع) می‌باشد. روش‌های تهیهی ذرات فاز جامد، شامل آسیاب گلوله‌ای^۱ پرانرژی و سنتز احتراق می‌باشد که در آن مقدار زیادی از انرژی به‌کار برده شده صرف تجزیهی پیش‌مادهی جامد می‌شود. سنتز احتراق، تهیهی مقدار نسبتاً زیادی از ماده را امکان‌پذیر می‌سازد و در پی آن خواص محصول توسط نسبت اکسیدان به سوخت در مخلوط کنترل می‌شود.

رویکردهای فاز محلول به مراتب شایع‌تر هستند و شامل روش‌هایی از جمله ته‌نشینی و سل-ژل می‌باشند. این روش‌ها اغلب به‌وسیلهی عوامل محدودکننده، سورفکتانت‌ها و یا مایسل‌ها^۲ بر کنترل شرایط محلول به منظور جلوگیری از رشد ذرات پس از شکل‌گیری، تکیه می‌کنند. از طرفی روش‌های فاز محلول برای راکتورهای پیوسته مناسب نیستند و ممکن است نیاز به حذف حلال‌ها در برخی از موارد باشد. با این حال آن‌ها برای تولید ذرات هسته-پوسته^۳ به‌خوبی عمل می‌کنند و با فرآیندهای سنتز قالبی^۴ و مونتاژ متناسب می‌باشند.

در طی سال‌ها روش‌های بسیاری برای تهیهی نانوبلورهای اکسیدفلزی جهت مطالعهی خواص مواد آن‌ها و بررسی قابلیت آن‌ها برای کاربردهای مختلف توسط محققان استفاده شده است.

در روش‌های فیزیکی (از قبیل تراکم فاز گاز، آلیاژسازی مکانیکی، بلورینگی حرارتی، روآراستی پرتو مولکولی)، پیش‌ماده‌های مولکولی اجازه دارند در دماهای نسبتاً بالا در فاز گاز و یا به عنوان جامدهای مولکولی واکنش نشان دهند.

¹ Ball milling

² Micelles

³ Core-shell

⁴ Template synthesis

کنترل پراکندگی اندازه ذرات، شکل و جهت‌گیری بلوری به‌طور ذاتی مشکل است. در روش‌های شیمیایی مرطوب^۱، یک حلال به عنوان محیط یا ابزاری برای واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرد و واکنش در دماهای نسبتاً پایین‌تر انجام می‌شود.

روش‌های قدیمی حالت جامد (رویکردهای بالا به پایین) برای دستیابی به نانوذرات اکسیدفلزی با شکل، اندازه، بلورینگی و همچنین با عملکرد سطحی خوب، نه تنها با مصرف انرژی زیاد همراه است بلکه بسیار دشوار می‌باشد.

روش‌های شیمیایی مرطوب (رویکردهای پایین به بالا)، که دسته‌ای از روش‌های فاز چگال می‌باشند، جایگزین بسیار جالبی هستند. با این وجود این‌گونه فرآیندها جهت تشکیل نانومواد با خلوص بالا و همگنی ترکیب در دماهای پایین، به انتخاب محسوس پیش‌ماده‌ی مولکولی، محیط واکنش و کنترل جنبشی خوبی بر پارامترهای واکنش نیاز دارند.

ریخت‌شناسی محصول نهایی به‌شدت به ماده‌ی اولیه و حلال مورد استفاده بستگی دارد. به عنوان مثال اکسیدهای فلزی با ساختار بلوری و ترکیب مشابه که با استفاده از پیش‌ماده و حلال‌های متفاوت تهیه شده‌اند، ممکن است از لحاظ اندازه‌ی ذرات و شکل، نتیجه‌ی متفاوتی به‌همراه داشته باشند. پارامترهای واکنش در بسیاری از این فرآیندها، زمانی که با موفقیت تنظیم شوند، قابل بازیابی هستند و مقیاس آن‌ها می‌تواند به مقادیر گرم افزایش پیدا کرده و برای خانواده‌ی بزرگ اکسیدهای فلزی مناسب باشد.

برخی از روش‌های شیمیایی ساده برای سنتز نانوذرات اکسیدفلزی در دماهای نسبتاً پایین عبارتند از [۱۶]:

¹ Wet chemical routes

- ته‌نشینی شیمیایی/آب‌کافت^۱
- سل-ژل
- هیدروترمال
- تجزیه‌ی حرارتی
- سونو شیمیایی
- الکتروشیمیایی
- میکروویو

۲-۲-۱ آشنایی با نانوذرات SnO₂

دی‌اکسید قلع^۲ یک نیم‌رسانای نوع-n با گاف نواری مستقیم و پهن ($E_g = 3.62 \text{ eV}$) در دمای اتاق است [۱۳]. تحقیقات انجام شده بر روی خواص نوری و الکتریکی بلورهای طبیعی این ماده به‌ویژه بر اساس پویایی هال^۳ و انرژی فعال‌سازی دهنده^۴ مربوط به تک بلورهای آن، نشان می‌دهد این ماده در دماهایی بالاتر از دمای اتاق و در منطقه رسانش خارجی^۵ نیز به عنوان یک نیم‌رسانا با ساختار نواری پهن رفتار می‌کند و به‌طور کلی رفتار یک نیم‌رسانای نوع-n را از خود به نمایش می‌گذارد.

از جمله ویژگی‌های ذاتی آن می‌توان به شفافیت نوری منحصر به فرد و مقاومت کم اشاره نمود.

این اکسید فلزی نیم‌رسانا به دلیل پایداری شیمیایی و خواص الکتریکی و اپتیکی برجسته، استفاده از آن به عنوان کاتالیزور برای اکسیداسیون ترکیبات آلی، باتری‌های قابل شارژ لیتیومی،

¹ Hydrolysis/Chemical precipitation

² Tin (IV) oxide, Tin dioxide, Stannic oxide

³ Hall mobility

⁴ Donor activation energy

⁵ Extrinsic conductivity region

دستگاه‌های اپتوالکترونیکی و همچنین به عنوان یک حسگر گازی به‌طور ویژه مورد توجه قرار گرفته است.

موقعیت الکترونیکی لایه‌های بیرونی اتم‌های Sn و O به ترتیب $5s^2 5p^2$ و $2s^2 2p^4$ می‌باشد. بنابراین در تشکیل SnO_2 جامد، الکترون‌های لایه $5s$ و $5p$ مربوط به اتم Sn به اتم‌های O انتقال می‌یابند. هر یک از اتم‌های O می‌تواند دو الکترون در اوربیتال $2p$ خود دریافت کند و یک هشتایی ثابت ایجاد کند. بر این مبنا تصویر ساده‌ای از ساختار نواری SnO_2 شامل یک نوار رسانش $5s$ و یک نوار ظرفیت $2p$ می‌باشد که توسط یک گاف ممنوعه از یکدیگر جدا شده‌اند. از آنجایی که نوار $5s$ یک نوار پهن می‌باشد، انتظار یک نیم‌رسانا با ساختار نواری پهن داریم.

در دهه گذشته SnO_2 به عنوان ماده‌ای امیدبخش با خواص سطحی منحصر به فرد از جمله پویایی الکترونی بالا در حدود $10^2 - 10^4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [۱۴]، که نشان دهنده‌ی انتقال سریع الکترون‌های برانگیخته است، مورد مطالعه قرار گرفته است.

خواص فیزیکی و شیمیایی نانومواد بلوری دی‌اکسید قلع، اغلب در مقایسه با نمونه‌های بلوری و آمورف آن متفاوت است. این خواص به مقدار وسیعی در غالب ساختار کریستالی، ریخت‌شناسی^۱ و همچنین اندازه‌ی دانه به چشم می‌خورد.

از آنجا که قطر SnO_2 در مقایسه با اکسیتون‌ها و حامل‌ها که در هر سه بعد به یک ناحیه‌ی نانومتری محدود می‌شوند، کوچک‌تر است، انرژی زیاد گاف نواری، پایداری نانوذرات SnO_2 ، خواص منحصر به فردی همچون انتقال آبی^۲ انرژی گسیل لبه‌ی نواری و خصوصیات ساختاری و نوری غیر معمول اتفاق می‌افتد.

¹ Morphology

² Blue shift

نانوذرات SnO_2 ، به عنوان دسته‌ای از نانوذرات اکسیدفلزی، می‌توانند از طریق روش‌های فیزیکی گوناگون و گستره‌ای از فناوری‌های لیتوگرافی تا روش‌های شیمیایی سنتز شوند. به دلیل مزایای روش‌های شیمیایی، نقش شیمی در علم مواد به سرعت در حال رشد است. روش‌های شیمیایی بسیاری برای تهیه‌ی دی‌اکسید قلع در محدوده‌ی نانومتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. از میان روش‌های شیمیایی که در بخش ۱-۲-۱ معرفی شد می‌توان به تهنشینی شیمیایی، سل-ژل، تابش مایکروویو و هیدروترمال برای سنتز نانوذرات SnO_2 اشاره نمود.

۱-۳ فن‌آوری هیدروترمال

عبارت "هیدروترمال" از علوم زمین برگرفته شده است که به فشار آب و درجه حرارت بالا اشاره می‌کند [۱۷]. این روش از جمله روش‌های سنتز فاز چگال برای تهیه‌ی پودرهای همگن می‌باشد. سنتز به روش هیدروترمال شامل استفاده از آب به عنوان یک حلال، کاتالیست و گاهی اوقات به‌عنوان جزئی از فاز جامد می‌باشد. این سنتز در دمای بالا ($>100^\circ\text{C}$) و فشار بالا (بیشتر از فشار اتمسفر) و با خواص ویژه‌ی حلال‌ها مانند چگالی، گرانروی و تغییر ضریب انتشار انجام می‌شود. در تعریف می‌توان فرآیند بلورینگی مواد از محلول‌های آبی با دمای بالا یا حلال‌های انتخابی در فشار بخار بالا را به این روش نسبت داد. هم‌چنین می‌توان آن را روشی برای سنتز تک بلوری مواد نیز معرفی نمود که به حلالیت مواد معدنی در آب یا حلال، تحت فشار بالا بستگی دارد.

دو مسیر اصلی فرآیند هیدروترمال، اشباع و تهنشینی می‌باشد و پارامترهای دما و زمان در طی این فرآیند بر ساختار بلوری و ریخت‌شناسی مواد نانوساختار تاثیر به‌سزایی دارد.

در قرن بیست و یکم فن‌آوری هیدروترمال به‌طور کلی تنها به رشد بلور و یا تصفیه‌ی فلزات محدود نخواهد شد بلکه به شکل گسترده‌ای چندین شاخه از علوم بین رشته‌ای را دربرمی‌گیرد. در حقیقت این فن‌آوری یک دیدگاه نو را در قرن جاری ارائه کرده است به‌طوری که فن‌آوری‌های مهمی

مانند فن‌آوری زمین، فن‌آوری زیستی، فن‌آوری نانو و فن‌آوری مواد پیشرفته را به یکدیگر پیوند می‌دهد.

صدها نانومواد وجود دارد که با استفاده از فن‌آوری‌های هیدروترمال پردازش شده‌اند و توسط ۸۰۰۰ نشریه مرتبط با جنبه‌های گوناگون پردازش نانومواد پیشرفته در ۸ سال گذشته گزارش شده‌اند [۱۸].

این روند در حال افزایش است و تمام گروه‌های مواد پیشرفته مانند فلزات، اکسیدهای فلزی و نیمرساناها شامل ترکیبات II-VI و III-V: سیلیکات‌ها، سولفیدها، هیدروکسیدها، تنگستات، تیتانات، کربن، زئولیت، سرامیک و انواع کامپوزیت‌ها را دربرمی‌گیرد.

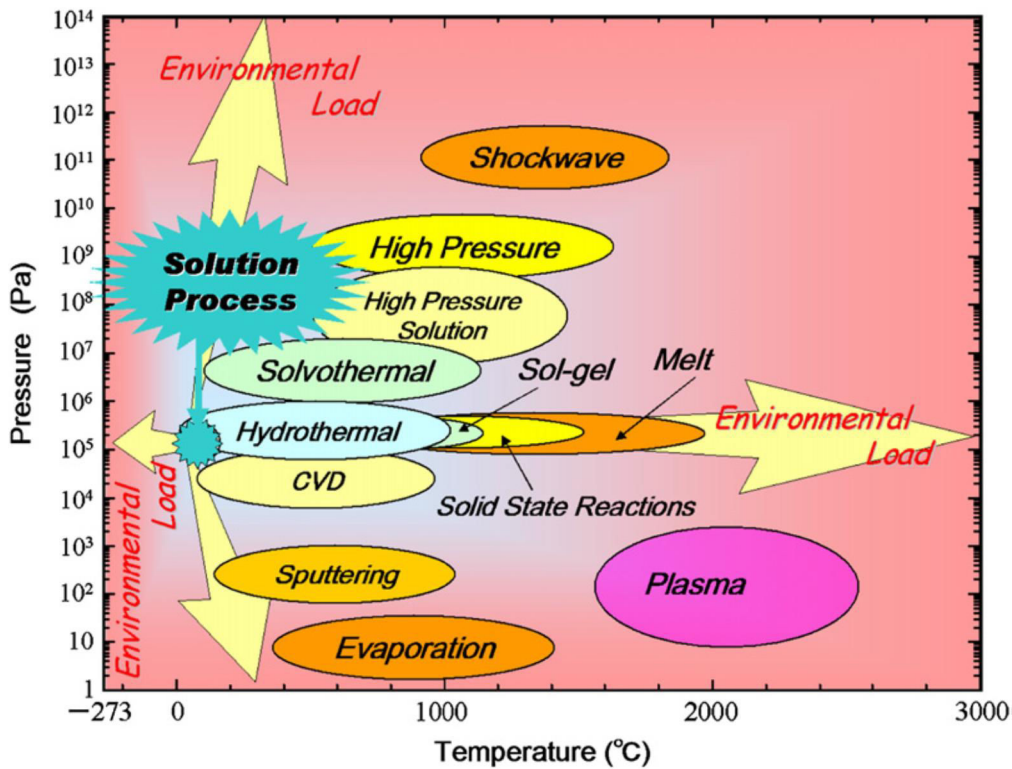
از جمله مزیت‌های استفاده از این روش عبارت است از:

- فرآیندها و تجهیزات ساده
- عدم نیاز به استفاده از فرآیند پخت در دمای بالا
- قابلیت کنترل ریخت‌شناسی نمونه و درجه‌ی بلورینگی
- کنترل بالای نفوذپذیری در یک حلال قوی در یک سیستم بسته
- مصرف انرژی کم
- سازگاری با محیط زیست
- بازده بالا
- قیمت پایین
- توانایی رشد بلورهای بزرگ با کیفیت عالی و در عین حال با حفظ کنترل خوب بر ترکیب آنها

- تشکیل مستقیم پودرها از محلول
- کنترل اندازه‌ی ذرات توسط دمای هیدروترمال

- کنترل شکل ذرات توسط مواد آغازین
- کنترل ترکیب و استوکیومتری واکنش
- کاهش طول مدت آزمایش‌ها، حداقل به یک سوم تا یک چهارم زمان متعارف

شکل ۲-۱، نقشه‌ی دما-فشار (PT) مربوط به روش‌های گوناگون پردازش مواد را نشان می‌دهد که بر طبق آن می‌توان پردازش مواد توسط فرآیند هیدروترمال را از لحاظ زیستی بی‌خطر در نظر گرفت.



شکل ۲-۱: نقشه‌ی دما-فشار مربوط به فن‌آوری‌های پردازش مواد [۱۸].

۱-۳-۱ اتوکلاو

تهیه و پردازش مواد تحت شرایط هیدروترمال نیاز به یک مخزن فشار دارد که قادر باشد محلولی بسیار خورنده با دما و فشار بالا را در خود جای دهد. در حقیقت فرآیند هیدروترمال نیازمند امکاناتی است که در شرایط فشار-دمای بسیار بالا به طور معمول و قابل اعتماد عمل کند.

در این مورد معمولاً با مشکلات فراوان و برخی از مشکلات ویژه مربوط به طراحی، روش و تجزیه و تحلیل مواجه هستیم.

طراحی یک دستگاه مناسب و ایده آل هیدروترمال که عموماً به عنوان یک اتوکلاو، راکتور، مخزن فشار و یا بمب فشار بالا شناخته می‌شود، مشکل‌ترین امر در این زمینه می‌باشد چرا که هر پروژه اهداف و ظرفیت متفاوتی دارد.

با این حال یک اتوکلاو ایده آل هیدروترمال باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- انعطاف‌پذیر در برابر اسید و عوامل اکسیدکننده
- سهولت در سرهم کردن و جداسازی
- طول مناسب برای رسیدن به گرادیان دمایی موردنظر
- مقاوم در برابر نشت و دارای ظرفیت نامحدود برای محدوده‌ی فشار و دمای مورد نیاز
- به اندازه‌ی کافی سخت برای تحمل آزمایش‌های با دما و فشار بالا به مدت طولانی بدون وارد کردن آسیب به طوری که هیچ‌گونه دستگاه یا عمل جانبی پس از هر آزمایش نیاز باشد.

با توجه به الزامات فوق، معمولاً در ساخت اتوکلاو از سیلندر شیشه‌ای ضخیم، سیلندر کوارتز ضخیم و آلیاژهایی با مقاومت بالا از جمله فولاد ضد زنگ ۳۰۰، آهن، نیکل، آلیاژهایی بر پایه‌ی کبالت و تیتانیوم و آلیاژهای آن استفاده می‌شود.

اولین و مهم‌ترین پارامترهایی که در انتخاب یک راکتور مناسب در نظر گرفته می‌شود، شرایط فشاری و دمایی آزمایش و مقاومت آن در برابر خوردگی تحت محدوده‌ی دما-فشار در یک حلال معین و یا مایع هیدروترمال می‌باشد. اگر واکنش به‌طور مستقیم در ظرف انجام شود، مقاومت در برابر خوردگی، پارامتر اصلی انتخاب ماده‌ی راکتور خواهد بود.

شکل ۳-۱، عمومی‌ترین نوع اتوکلاو (اتوکلاو همه منظوره) را نشان می‌دهد. این نوع از اتوکلاو برای درمان هیدروترمالی و سنتز به روش هیدروترمال مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۳-۱: اتوکلاو همه منظوره [۱۸].

۴-۱ مروری بر برخی از روش‌های مشخصه‌یابی نانو ساختارها:

پس از فرآیند ساخت و تولید، به ابزار و تکنیک‌هایی نیاز است تا مشخص گردد که مواد، ابزار و یا سیستم‌هایی را در مقیاس نانو ساخته‌ایم. از طرفی ابزارها و دستگاه‌های ساده مانند میکروسکوپ‌هایی که هم‌اکنون در آزمایشگاه‌ها از آن استفاده می‌کنیم، برای مشاهده دنیای نانو کارآمد نیست. اندازه‌گیری خواص و مشخصه‌یابی نانو ساختارها نیازمند روش و ابزارهای توسعه یافته است. مشخصه‌یابی مواد نانو در واقع، تعیین مشخصات متنوع نانو ساختارها اعم از اندازه‌ی ذرات، شکل ذرات، خواص نوری، خواص مکانیکی، خواص سطحی، خواص مغناطیسی و غیره می‌باشد. برای تعیین هر یک از خصوصیات ذکر شده، از ابزار و تکنیک‌هایی استفاده می‌شود که اطلاعات دقیق و مفیدی را از ابعاد نانو به ما بدهد. از آن‌جا که خواص منحصر به فرد نانومواد به شدت وابسته به اندازه ذره، ساختار سطحی و برهمکنش‌های بین ذرات تشکیل‌دهنده‌ی آن‌هاست، بنابراین مشخصه‌یابی نانومواد در توسعه و کاربردی کردن آن‌ها بسیار مهم هستند.

از جمله روش‌هایی که جهت مشخصه‌یابی و آنالیز خواص نانومواد استفاده می‌شود می‌توان به پراش پرتو ایکس (XRD)^۱، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۲ و طیف نگاری نوری^۳ اشاره نمود که در این پایان‌نامه با استفاده از آن‌ها، خواص ساختاری نانو ساختارها مورد مطالعه قرار گرفته است. در پیوست به بررسی مختصری از آن‌ها می‌پردازیم.

¹ X-ray diffraction

² Field Emission Scanning electron microscope

³ UV-visible

فصل دوم : حسگرهای گاز

۱-۲ معرفی حسگرها

به طور کلی تعریف یکسانی از حسگرهای گازی و یا فرآیند حسگری وجود ندارد. در بسیاری از موارد، تعاریف موجود بر اساس دیدگاه‌های کاربردی ارائه می‌شوند. اما با توجه به یک دیدگاه عمومی، یک حسگر را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد:

دستگاهی که یک محرک را تعریف می‌کند و با یک سیگنال الکتریکی پاسخ می‌دهد [۱۹]. بر طبق این تعریف می‌توان گفت حسگرهای گازی دستگاه‌هایی هستند که می‌توانند غلظت یک گاز خاص را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کنند.

دسته‌بندی‌های متفاوتی برای حسگرها ارائه شده است. نمونه‌ای از این دسته‌بندی‌ها بر مبنای اندازه‌گیری تغییرات در دستگاه یا ماده به عنوان ورودی می‌باشد.

که بر این اساس حسگرها را می‌توان در دسته‌بندی زیر جای داد [۱۹]:

- حسگرهای مکانیکی
- حسگرهای میکروالکترومکانیکی (MEMS)^۱
- حسگرهای نوری
- حسگرهای نیمرسانا که می‌توانند شامل حسگرهای گازی، دمایی، مغناطیسی و نوری باشند
- حسگرهای الکتروشیمیایی
- حسگرهای زیستی^۲

¹ Micro-Electro-Mechanical Systems

² Biosensors

محققان و فعالان عرصه تجارت گزینه‌های حسگری بسیاری را مدنظر قرار می‌دهند. هر یک از این گزینه‌ها مجموعه‌ی منحصر به فردی از مزایا و معایب می‌باشد که می‌بایست در یک زمینه‌ی کاربردی به کار گرفته شود تا مشخص شود که از کدام یک از فن‌آوری‌های حسگری باید استفاده کرد. این انتخاب بنابر یک کاربرد خاص می‌تواند شامل ترکیبی از متغیرها باشد. در ادامه به طور خلاصه چالش‌های کلیدی و دامنه‌های کاربردی را معرفی می‌نماییم.

نمونه‌ای از حوزه‌هایی که می‌توان از موفقیت به کار بردن حسگرها به خصوص حسگرهای گاز، در آن‌ها اطمینان داشت عبارتند از [۱۹]:

- نظارت بر محیط زیست شامل
 - هوا
 - آب
 - صدا (آلودگی صوتی)
 - خاک
- مراقبت‌های بهداشتی
- سلامتی شامل
 - نظارت بر فعالیت‌های تفریحی
 - امنیت شخصی
- صنعت

از جمله نقش حسگرهای گازی در این حوزه‌ها می‌توان به شناسایی گازهایی مانند هیدروژن، اکسیژن (O_2)، الکل و گازهای پرخطری نظیر مونوکسیدکربن (CO) اشاره نمود.

۲-۲ آشنایی با حسگرهای گازی

همانطور که در بخش ۱-۲ اشاره شد، حسگرهای گازی دستگاه‌هایی هستند که می‌توانند غلظت یک گاز خاص را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کنند و از جمله حسگرهایی که به عنوان حسگرهای گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند، نوع نیمرسانای آن‌ها می‌باشد. این حسگرها دستگاه‌هایی هستند که از اکسیدهای فلزی گرم شده تشکیل شده‌اند که از طریق اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی دستگاه، برای اندازه‌گیری غلظت یک گاز هدف مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۰].

حسگرهای نیمرسانا به دلیل کم هزینه بودن، قابل اطمینان بودن، مصرف کم انرژی، طول عمر زیاد و شکل کوچک آن‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. این دسته از حسگرها را می‌توان در محدوده‌ی وسیعی از کاربردها از جمله موارد زیر یافت:

- نظارت بر تغییرات غلظتی گاز^۱ [۲۱].
- نظارت بر آلودگی؛ به عنوان مثال CO، NO₂، SO₂ و O₃ [۲۲].
- شناساگر گازهای تنفسی، برای اندازه‌گیری میزان تنفس الکلی (BAC)^۲
- نظارت بر گازهای خانگی از جمله پروپان [۲۳].
- دما در تجهیزات الکترونیکی یکپارچه [۱۹].
- حسگری نوری؛ مانند آشکارسازهای دستگاه شارژ همراه در دوربین‌ها و غیره [۱۹].

از میان کاربردهای فراوان حسگرهای نیمرسانا، حسگری گاز کاربردی است که در این پایان‌نامه مورد بررسی قرار گرفته است.

به طور معمول، یک حسگر گاز دارای یک لایه‌ی حساس و یک پایه‌ی حسگری است و در یک محفظه متخلخل قرار دارد. لایه‌ی حساس شامل موادی است که پارامتری از آن‌ها در معرض گاز هدف

¹ Gas Monitoring

² Breath-Alcohol Content

تغییر می‌کند. این لایه می‌تواند از اکسیدهای فلزی نیمرسانا مانند دی‌اکسید قلع (SnO_2) و یا تری اکسید تنگستن (WO_3) تشکیل شود. که در این صورت حسگر گاز از نوع نیمرسانای اکسید فلزی می‌باشد. این نوع حسگرها که در آن‌ها خواهیم پرداخت با تغییرات مقاومت لایه‌ی حساس، به گاز هدف واکنش نشان می‌دهند.

حسگرهای گازی نیمرسانا به طور موفقیت‌آمیزی برای آشکارسازی گازهای مختلف مانند CO، H_2 ، CO_2 ، الکل، H_2O ، NH_3 و گاز مایع (LPG) عمل می‌کنند.

۱-۲-۲ مشخصه‌یابی حسگرهای گازی

اصول پایه در پشت عملکرد تمام حسگرهای گازی؛ حساسیت، گزینش گاز، برگشت‌پذیری و پاسخ حسگرهاست. این اصول به عنوان پارامترهای قابل اندازه‌گیری تعریف می‌شوند. از جمله مهمترین پارامترهای حسگرهای گازی، حساسیت به عنوان اندازه‌گیری کمترین غلظت از یک گاز مورد نظر که حسگر توانایی تشخیص آن را دارد، تعریف می‌شود و آن را می‌توان به صورت نسبت متوسط پاسخ حسگر که در حضور هواست نسبت به پاسخ آن به یک غلظت خاص از گاز مورد نظر محاسبه کرد. در واقع این پارامتر به صورت R_a/R_g برای گازهای کاهنده یا R_g/R_a برای گازهای اکسنده تعریف می‌شود که R_a مقاومت حسگر در گاز مرجع (معمولاً هوا) و R_g مقاومت آن را در گاز مرجع حاوی گازهای هدف نشان می‌دهد. R_g و R_a هر دو دارای ارتباط قابل توجهی با واکنش‌های سطحی در حال وقوع می‌باشند.

به طور کلی معادله ۱-۲ حساسیت نرمالیزه شده‌ی یک حسگر که تحت شرایط فیزیکی ثابت عمل کرده است را نشان می‌دهد.

$$\text{Sensitivity} \times (P) = \left| \frac{X_{\text{baseline}} - X_{\text{gas}}}{X_{\text{baseline}}} \right| \quad (1-2)$$

که X ، مقدار متوسط یک پارامتر قابل اندازه‌گیری است و P مربوط به داده‌های شخصی است [۲۴].

گزینش یک حسگر مربوط به یک گاز خاص، توانایی حسگر در تشخیص یک گاز در میان گازهای دیگر است. معادله ۲-۲ گزینش گاز حسگر را برای یک گاز توصیف می‌کند که (a) مربوط به گاز مورد مطالعه‌ی دیگری است و (b) مربوط به گاز هدف در همان غلظت است.

$$\text{Sensitivity} \times (P) = \left| \frac{X_{\text{gas}(a)} - X_{\text{gas}(b)}}{X_{\text{gas}(a)}} \right| \quad (2-2)$$

که X مقدار متوسط یک پارامتر قابل اندازه‌گیری است و P مربوط به داده‌های شخصی است.

پارامتر برگشت‌پذیری قابلیت حسگر در بازگشت به حالت اولیه‌ی خود بعد از قرار گرفتن در معرض یک گاز بخصوص است. برگشت‌پذیری یک حسگر با زمان سنجیده می‌شود. زمان پاسخ/بازیابی، مدت زمانی را توصیف می‌کند که خروجی حسگر اعمال گاز مربوطه یا اتمام اعمال آن در هر مرحله، به ۹۰٪ اشباع خود برسند.

۲-۲-۲ حسگرهای گازی نیمرسانای اکسید فلزی

حسگرهای گازی نیمرسانای اکسید فلزی از جمله حسگرهای حالت جامد می‌باشند که از طریق اندازه‌گیری رسانندگی برای شناسایی گازهای قابل احتراق، اکسنده و کاهنده بسیار مناسب می‌باشند. اکسیدهای فلزی نیمرسانای مقاومتی به دلیل کم هزینه بودن، حساسیت بالا، زمان پاسخ/بازیابی سریع، کاربری ساده، تعمیر و نگهداری کم و توانایی تشخیص تعداد زیادی از گازها از جمله بالقوه‌ترین گزینه‌ها برای استفاده در حسگرهای گازی می‌باشند.

دو نوع اصلی از حسگرهای نیمرسانای اکسید فلزی وجود دارد:

- نوع n- که حامل اکثریت آن الکترون است مانند اکسید روی، دی اکسید قلع، دی اکسید

تیتانیوم، اکسید آهن (III) و غیره

- نوع p- که حامل اکثریت آن حفره است مانند اکسید نیکل، اکسید کبالت و تعدادی دیگر.

اکثریت اکسیدهای فلزی نیمرسانا از نوع n- می باشند چرا که به طور طبیعی الکترون ها از طریق تهی جای های اکسیژن تولید می شوند. حسگرهای گازی نیمرسانای اکسید فلزی مقاومتی، پس از قرار گرفتن در معرض گازهای کاهنده دستخوش تغییرات مقاومت می گردد. این امر توسط واکنش های اکسیداتیو آنیون های باردار اکسیژن که جذب شیمیایی شده اند صورت می گیرد.

ویژگی های حسگری گاز مانند پاسخ گاز، سوالات پاسخ و گزینش به شدت تحت تاثیر فضای سطح، چگالی دهنده، تجمع، تخلخل، خواص اسیدی مواد حساس، حضور کاتالیزرها و دمای حسگری می باشند.

اندازه دانه ی اکسید نیز بر پاسخ و گزینش نسبت به گازهای خاصی تاثیر می گذارد زیرا مرزهای دانه¹ به عنوان مراکز پراکندگی الکترون عمل می کنند. وقتی اندازه ی دانه دو برابر کوچک تر از ضخامت لایه ی تهی جای الکترون باشد، یعنی منطقه ی تهی جای گسترده تر از کل دانه باشد، مقاومت حسگر با تغییر پهنای تهی جای از طریق واکنش با گاز به سرعت تغییر می کند [۲۵]. بنابراین حسگرهای اکسید فلزی با اندازه ی دانه ی کوچک تر، نسبت به همتای بزرگ ترشان حساس تر می باشند. به همین علت، نانوبلورها و مواد نانوساختار گزینه های بسیار مناسبی برای حسگرهای گازی بسیار حساس می باشند.

¹ Grain Boundaries

اخیرا تعدادی از مواد نانو ساختار نظیر اکسیدهای فلزی شبه یک بعدی (Q1D-MOXs)¹، نانولوله‌های کربنی، نانوذرات و ساختارهای متخلخل نانو برای کاربردهای حسگری گاز توسعه یافته‌اند.

۲-۳ مکانیزم پاسخ حسگرهای نیمرسانای اکسید فلزی

حسگرهای نیمرسانای اکسید فلزی بر اساس اصل فرایند برگشت پذیر جذب گاز بر روی سطح گرم شده‌ی اکسید عمل می‌کنند.

جذب گاز نمونه بر روی سطح اکسید، منجر به تغییر مقاومت الکتریکی ماده‌ی اکسید می‌شود که با غلظت گاز نمونه مرتبط است و توسط مولتی متر اندازه‌گیری می‌شود.

به‌طور معمول یک نیمرسانای نوع-n، برای تشخیص گازهای کاهنده مناسب است. این امر به دلیل تغییر رسانندگی بالای این دسته از مواد می‌باشد که ناشی از الکترون‌های تزریق شده است. به‌طور مشابه، یک نیمرسانای نوع-p، برای تشخیص گازهای اکسنده مناسب است. به‌طور عمده اکسیدهای نوع-n که برای این منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از: SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3

آن‌ها معمولاً برای تشخیص گازهای هیدروژن، اکسیژن، الکل و گازهای مضر همچون کربن مونوکسید مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در این پایان‌نامه ما به بررسی نانو ساختاری از اکسید فلزی SnO_2 و مکانیزم حسگری آن در تشخیص گازهای الکل و گاز مایع (LPG) پرداخته‌ایم.

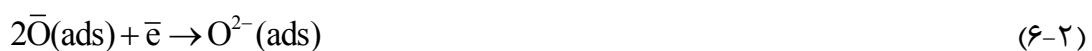
مکانیزم‌های بنیادی دقیق که موجب پاسخ گاز می‌شوند، هنوز بحث برانگیز است. اما اساساً به دام‌اندازی الکترون در مولکول‌های جذب شده و خمش نواری القا شده توسط این مولکول‌های باردار،

¹ Quasi-1D Metal Oxides

مسئول تغییر در رسانندگی است. بار منفی به دام افتاده در تهی جای‌های اکسیژن باعث خمش نواری به سمت بالا می‌شود و به این ترتیب کاهش رسانندگی با موقعیت نواری صاف مقایسه می‌شود.

هنگامی که مولکول‌های O_2 بر روی سطح اکسیدهای فلزی جذب می‌شوند، الکترون‌ها را از نوار هدایت Ec خارج می‌کنند و آن‌ها را روی سطح به صورت یون به دام می‌اندازند. این امر منجر به خمش نواری و یک منطقه‌ی تهی از الکترون می‌شود [۲۶]. منطقه‌ی خالی از الکترون، به اصطلاح لایه‌ی بار فضایی نامیده می‌شود که ضخامت آن همان طول منطقه‌ی خمش نواری است [۲۷]. واکنش این تهی جای‌ها با گازهای کاهنده یا یک جذب رقابتی و جایگزینی اکسیژن‌های جذب شده با مولکول‌های دیگر، کاهش می‌یابد و می‌تواند خمش نواری را معکوس کند و موجب افزایش رسانندگی شود [۲۸].

اگر SnO_2 را به عنوان یک نیمرسانای اکسید فلزی نوع-n مورد بررسی قرار دهیم، فرآیندهای توصیف شده را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۲۴]:



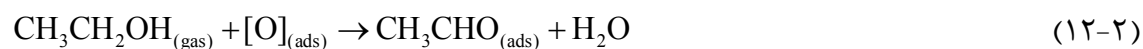
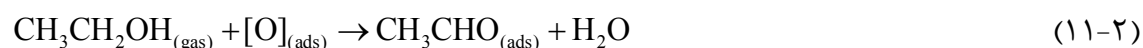
که در این واکنش‌های سطحی، (gas) و (ads) به ترتیب مربوط به گاز آزاد و مولکول‌های جذب شده در سطح و \bar{e} مربوط به الکترون‌های SnO_2 می‌باشد. $\bar{O}_2(ads)$ و $\bar{O}(ads)$ و $O^{2-}(ads)$ نیز مربوط به مولکول‌های مختلف اکسیژن که جذب شیمیایی یا فیزیکی سطح شده‌اند، می‌باشد.

۲-۳-۱ تاثیر بخار الکل بر مکانیزم پاسخ

دقت آشکارسازی بخار الکل یکی دیگر از جنبه‌های مهم تجاری سازی یک حسگر است. مهم‌ترین کاربرد معمول حسگرهای الکل تشخیص میزان بخار الکل موجود در تنفس انسان است (تست الکل) که به میزان الکل در خون وابسته است. حسگرهای گازی بر اساس نیم‌رساناهای اکسید-فلز برای تشخیص بخار الکل بسیار مفید واقع شده‌اند. مکانیزم تشخیص اتانول توسط حسگرهای گازی SnO_2 به‌وسیله‌ی دو رهیافت اکسید شدن مختلف قابل توضیح است [۲۴].

رهیافت اول شامل اکسید شدن اتانول با هیدروژن‌زدایی و تشکیل CH_3CHO واسطه است و رهیافت دوم شامل حذف آب اتانول و تبدیل شدن به C_2H_6 است.

امکان وقوع این دو واکنش به‌وسیله‌ی خصوصیات پایه اسید در سطح اکسید-فلز تعیین می‌شود. امکان فرآیند هیدروژن‌زدایی در سطح اکسید زیاد است، در حالی که حذف آب در اسیدهای سطحی محتمل‌تر است. به علاوه، فرآیند هیدروژن‌زدایی معمولاً در دماهای بالا اتفاق می‌افتد. واکنش‌ها به‌صورت زیر اتفاق می‌افتند:



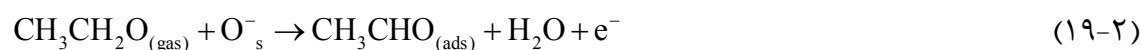
که O_{ads} ، گونه‌های اکسیژن جذب سطح شده‌اند. دکتر رائو^۱ و همکاران [۲۴] به مطالعه‌ی مکانیزم اکسید شدن اتانول بر روی سطح ZnO پرداختند. در دمای حدود 300°C ، اتانول هیدروژن‌زدایی می‌شود و استال دو هیدروژنه‌ی واسطه (CH_3CHO) را برای تولید یک اتم هیدروژن جذب شده تشکیل می‌دهد. سپس اتم‌های هیدروژن جذب شده روی سطح ZnO اکسید می‌شوند. پروتون‌هایی

¹ Dr.Rao

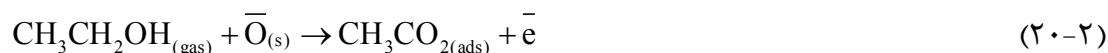
که از یون‌های اکسیژن جذب شده‌ی سطحی تولید می‌شوند (OH_{ads}) را تشکیل می‌دهند. دو گروه OH متراکم می‌شوند و یک مولکول آب حذف می‌شود که باعث خارج شدن یک آنیون اکسیژن جذب شده می‌شود. در حین فرآیند هیدروژن‌زدایی بالا، یک الکترون شبکه به نوار هدایت ZnO می‌رود، بنابراین مقاومت کاهش می‌یابد. تمام مراحل هیدروژن‌زدایی توسط معادلات زیر قابل بیان است.



واکنش در شبکه به صورت زیر است:



استال دو هیدروژنه‌ی واسط (CH_3CHO) می‌تواند بیشتر اکسید شود و استات واسطه تشکیل شود. این واکنش در معادله‌ی (۲۰-۲) بیان شده است. استات واسطه $\text{CH}_3\text{CO}_2_{(\text{ads})}$ می‌تواند به CO_2 و بخار آب تبدیل شود. اگرچه جزئیات مکانیزم در این مرحله هنوز در دست تحقیق است اما آنیون‌های اکسیژن روی سطح در اولین واکنش درگیر هستند، الکترون‌های به دام افتاده آزاد می‌شوند که باعث کاهش مقاومت حسگر می‌شود.



۴-۲ راکتور تست حسگری گاز

سیستم اندازه‌گیری حسگری گاز GST-320 نانوشات، که در این پروژه مورد استفاده قرار گرفت در شکل ۱-۲ دیده می‌شود. این سیستم برای تست حسگرهای گازی و تعیین پارامترهای حسگری مانند حساسیت، زمان پاسخ‌دهی و زمان بازیافت حسگرهای گازی برای حالت‌های استاتیکی و دینامیکی طراحی و ساخته شده است و قابلیت حسگری در شرایط مختلف اتمسفری اعمالی توسط کاربر و در دو حالت استاتیک و دینامیک را داراست. محفظه استیل این حسگر در کنار قابلیت اعمال فشارهای مثبت و منفی برای سیستم امکان حسگری گازهای خورنده را نیز فراهم می‌آورد. با استفاده از ورودی‌های مختلف تعبیه شده بر روی سیستم امکان تزریق گاز به هر دو صورت استاتیک و دینامیک فراهم شده است. با استفاده از مکانیزم تحریک بوسیله تابش UV امکان حسگری گازهای قابل اشتعال و انفجار فراهم شده است. این سیستم از اجزای مختلفی از جمله راکتور واکنش، سیستم حرارتی و کنترل دما، سیستم تحریک الکتریکی UV و سیستم اندازه‌گیری و ثبت مقاومت الکتریکی تشکیل شده است.

۱- اجزای راکتور واکنش:

- ورودی و خروجی گاز (اتصالات پنوماتیک و شیرآلات گازی) و شیلنگ‌ها
- محفظه از جنس تفلون PTFE با تحمل دمایی بالا
- ورقه‌های نسوز با قابلیت تحمل دمایی بالا تا ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد
- اتصالات الکتریکی

۲- سیستم حرارتی و کنترل دما:

- هیتر الکتریکی با قابلیت ایجاد دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتیگراد
- کنترلر دیجیتال دمای هیتر از دمای محیط تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتیگراد

- ترموکوپل نوع K
- محافظ حرارتی سیم‌ها و اتصالات
- ۳- سیستم تحریک الکتریکی UV:
 - دیودهای نورگسیل فرابنفش (UV-LDEs) با طول موج ۳۹۵ نانومتر و عدسی‌های موازی‌ساز
 - درایو و مدار الکترونیکی LDEs
 - هیت سینک آلومینیومی برای خنک کردن دیودهای UV
- ۴- سیستم اندازه‌گیری و ثبت مقاومت الکتریکی
 - مولتی‌متر دیجیتال قابل اتصال به رایانه
 - نرم‌افزار مربوطه
 - کابل USB برای اتصال به رایانه



شکل ۱-۲: سیستم اندازه‌گیری حسگری GST-320

نحوه‌ی اندازه‌گیری غلظت گاز:

جزء در میلیون (ppm¹) واحدی است که در غلظت‌های کم گازها به کار می‌رود. برای محاسبه‌ی

غلظت گاز مورد نظر در هوا به ppm از رابطه‌ی زیر می‌توان استفاده کرد:

$$\text{ppm} = \frac{V_{Gas}}{V_{air} + V_{Gas}} \times 10^6$$

که در آن V_{Gas} حجم گاز مورد نظر و V_{air} حجم هوای موجود در محفظه‌ی مورد نظر است.

¹ Part Per Million

فصل سوم: مروری بر مقالات

۳-۱ سنتز نانوساختارهای SnO₂ به روش هیدروترمال

لین تن^۱ و همکارانش نانوساختارهای دی‌اکسید قلع با ریخت‌شناسی‌های متفاوت را با استفاده از روش هیدروترمال سنتز کردند [۲۹]. روش کار به شرح زیر است:

نانوساختارهای SnO₂ با روش ساده‌ی هیدروترمال سنتز شدند. برای این منظور، ۱/۵ میلی‌لیتر

SnCl₄.5H₂O (۰/۵۲M) به ۴/۵ میلی‌لیتر از محلول NaOH (۵/۰M) اضافه شد. پس هم‌زدن،

محلولی شفاف حاصل گردید.

۴/۳۲۶۸ گرم سدیم دودسیل سولفات (SDS) در محلول حاوی ۹ میلی‌لیتر هگزانول و ۳۰/۶

میلی‌لیتر هپتان حل شد. سپس محلول شفاف از پیش تهیه شده به محلول فوق اضافه شد و پس از

۲۰ دقیقه با استفاده از پراکندگی التراسونیک، مخلوط به اتوکلاو تفلونی ضد زنگ انتقال داده شد و

تحت دماهای ۱۶۰°C، ۱۸۰°C و ۲۰۰°C برای زمان‌های متفاوتی درون کوره نگهداری شد. پس از

آن، به آن اجازه داده شد تا به‌طور طبیعی در دمای اتاق خشک شود. رسوبات سفیدرنگ در انتهای

اتوکلاو توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری شد و پس از آن چندین بار با آب مقطر و اتانول خالص شستشو

داده شد. و در نهایت در دمای ۶۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوساختار SnO₂ تحت دما و زمان مختلف فرآیند هیدروترمال در شکل ۱

ارائه شده است. قله‌های ظاهر شده در طیف‌ها، طبیعت پلی‌کریستالی نانوساختارها را تایید می‌کنند

که برای ساختار کریستال روتایل تتراگونال SnO₂ با ثابت‌های شبکه $a = 0.4387$ nm و $c = 0.3187$

nm شناسایی شده‌اند.

¹ Lin Tan

برای نمونه‌های در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت (شکل ۱ (d) (A))، ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۱ (B)) یا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۱ (C))، تجزیه پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که تمام محصولات تک فازی بوده و خاصیت کریستالی خوبی دارند.

هیچ محصول جانبی بلوری در شکل پیدا نمی‌شود، که این بیانگر آن است که نمونه‌های آماده شده دارای ساختار روتایل خالص می‌باشند. همچنین شکل ۱-۳ نشان می‌دهد که با افزایش شدت پیک‌های پراکندگی SnO_2 خاصیت کریستالی در نمونه‌ها افزایش می‌یابد و این زمانی اتفاق می‌افتد که درجه حرارت و زمان تولید در فرایند هیدروترمال افزایش یابد.

از شکل ۱-۳ (b) (A) و (c) می‌توان مشاهده کرد که در طیف‌های ناشناس روتایل تتراگونال SnO_2 تعدادی قله وجود دارد که نشان دهنده‌ی فازهای دیگر یا محصولات جانبی بلورین در نمونه‌ها است. این یافته نشان می‌دهد که درجه حرارت و زمان گرمایش فرآیند هیدروترمال برای بدست آوردن فاز خالص SnO_2 با کریستالی خوب بسیار مهم است.

تفاوت بین کار تجربی و کارت JCPDS برای پیک پراش (۱۰۱) مشاهده می‌شود. شدت نسبی در پیک (۱۰۱) بیش‌ترین مقدار را دارد. این یک پدیده‌ی کلی در رشد نانوساختارها در جهت رشد است. همان‌طور که در شکل ۱-۳ مشاهده می‌شود، پیک‌های پراکندگی SnO_2 که در ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد بهبود یافته‌اند، به طور واضح پهن شده‌اند که نشان دهنده‌ی اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر نسبت به حالتی است که در ۱۸۰ درجه و ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بهبود یافته‌اند.

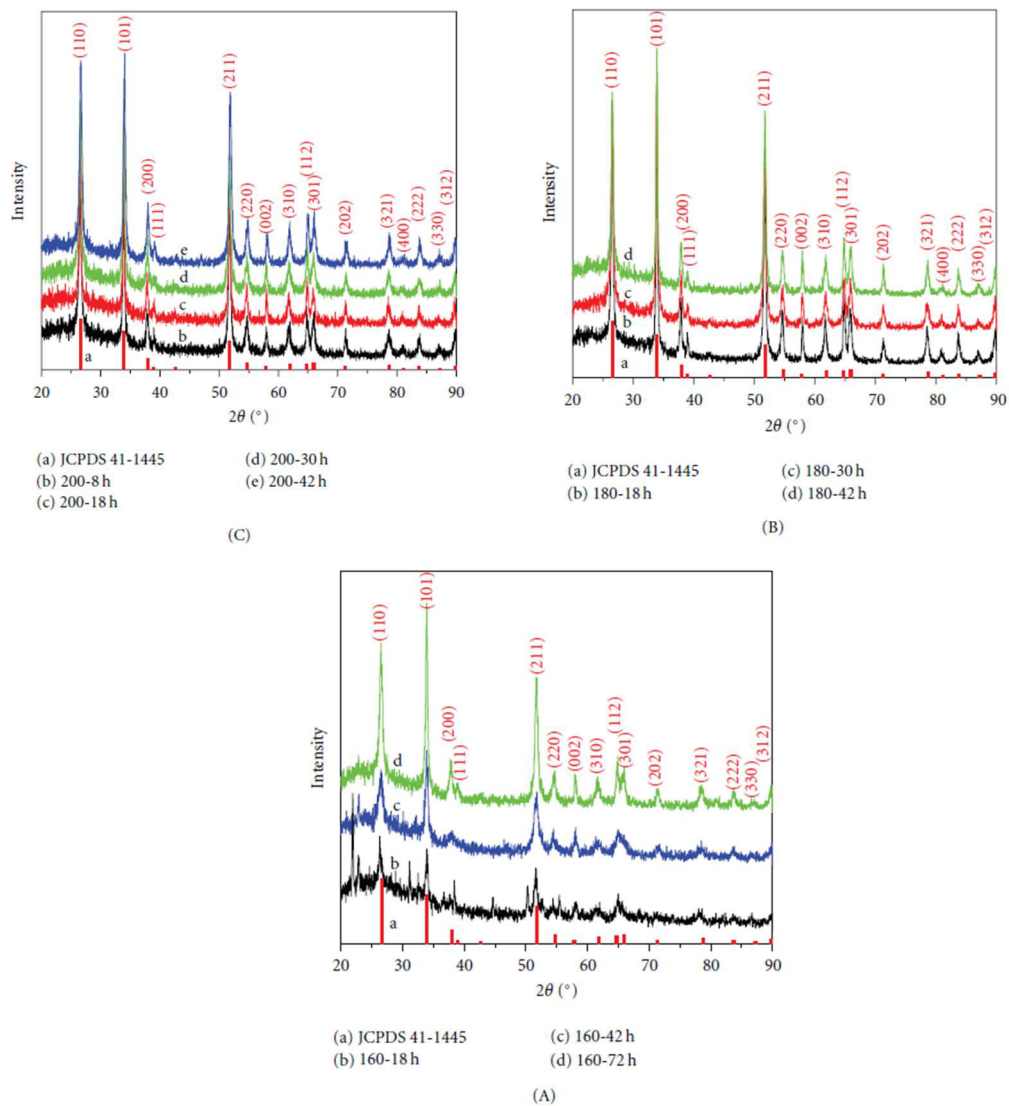
ریخت‌شناسی نانوساختارهای SnO_2 با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص شده‌است. شکل ۲-۳ ریخت‌شناسی دقیق از کره‌های خالی نانولوله‌های SnO_2 می‌باشد که یک نیم‌کره به انتهای آن‌ها متصل شده‌است.

قطر کره‌های خالی SnO_2 از ۲۰۰ نانومتر تا ۹۰۰ نانومتر با افزایش زمان واکنش در کمتر از ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد تغییر می‌کند. در حالی که نانومیله‌های SnO_2 دارای طول یکنواخت در حدود ۳۰۰-۱۰۰ نانومتر و قطر حدود ۳۰ نانومتر است.

با افزایش زمان واکنش، نسبت ابعاد نانومیله‌های SnO_2 افزایش می‌یابد. تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های سنتز شده تحت شرایط هیدروترمال نشان‌دهنده‌ی تاثیر درجه حرارت هیدروترمال بر روی ریخت‌شناسی نانو ساختار است. ریخت شناسی SnO_2 به شرایط سنتز بستگی دارد که درجه‌ی حرارت هیدروترمال عامل اصلی است اما زمان واکنش برای آن خیلی مهم نیست.

همان‌طور که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است، کره‌های توخالی در دمای ۱۶۰ درجه‌ی سانتی-گراد و به ترتیب ۱۸ ساعت، ۴۲ ساعت و ۷۲ ساعت بدست آمد. با این حال، نانو میله‌های SnO_2 هنگامی که دمای هیدروترمال به ۱۸۰ یا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت، بدست آمد.

تحقیقات میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا درک بهتری از ریخت‌شناسی و ویژگی‌های ساختاری از کره‌های تو خالی و نانومیله‌ها را در اختیار می‌گذارد. تضاد واضح بین لبه‌ی تیره و مرکز کره‌های کم‌رنگ، طبیعت توخالی بودن SnO_2 از شکل ۳-۳ (a) و (b) برای نمونه ۱۶۰-۴۲ ساعت را تأیید می‌کند. این نشان می‌دهد که کره‌های توخالی SnO_2 می‌توانند تحت شرایط آزمایشی فعلی به دست آیند. قطر کره‌های توخالی SnO_2 در حدود ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر و ضخامت پوسته‌ی آن‌ها در حدود ۶۰-۷۰ نانومتر است. در واقع می‌توان ساختار توخالی و مرز واضح ذرات روی سطح را مشاهده کرد. این نشان می‌دهد که کره‌های میکرونی به دست آمده از طریق تجمع ذرات کوچک SnO_2 تشکیل شده اند که با الگوهای XRD هم‌خوانی خوبی دارد.

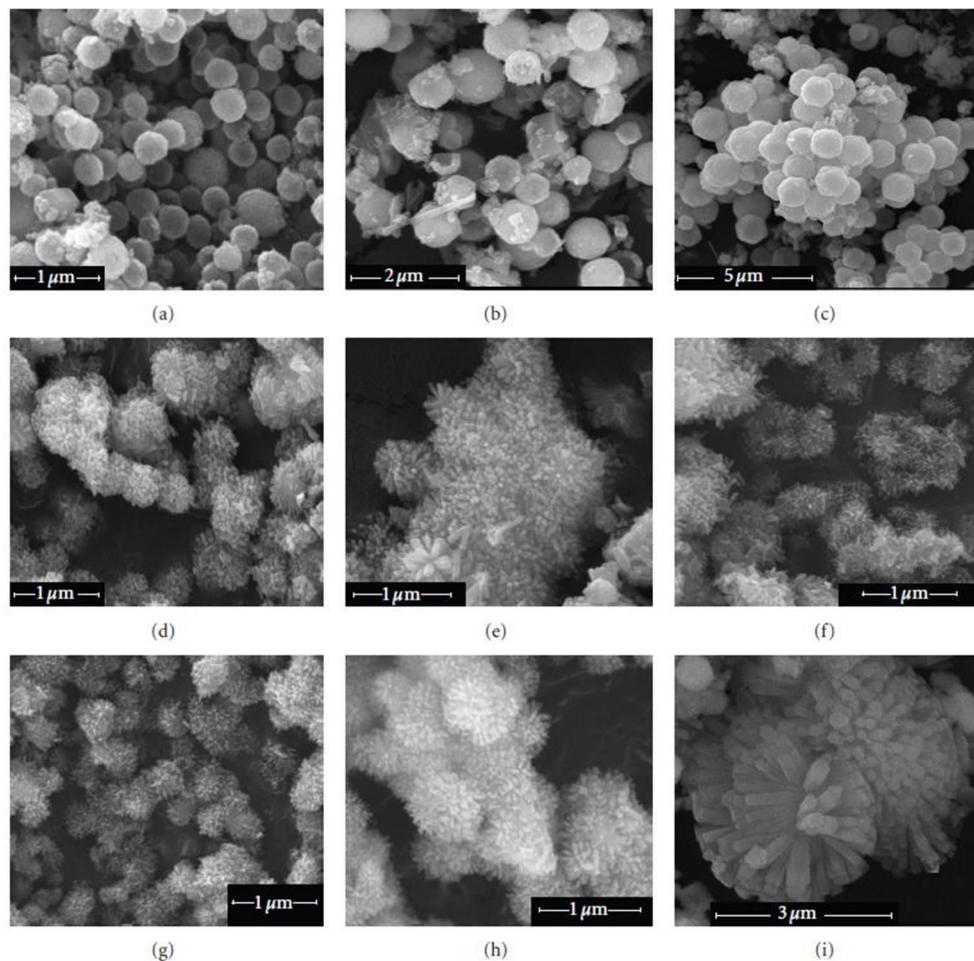


شکل ۳-۱: الگوی XRD واکنش‌های انجام شده بعد از دماها و زمان‌های متفاوت مربوط به نانوساختارهای سنتز شده SnO_2

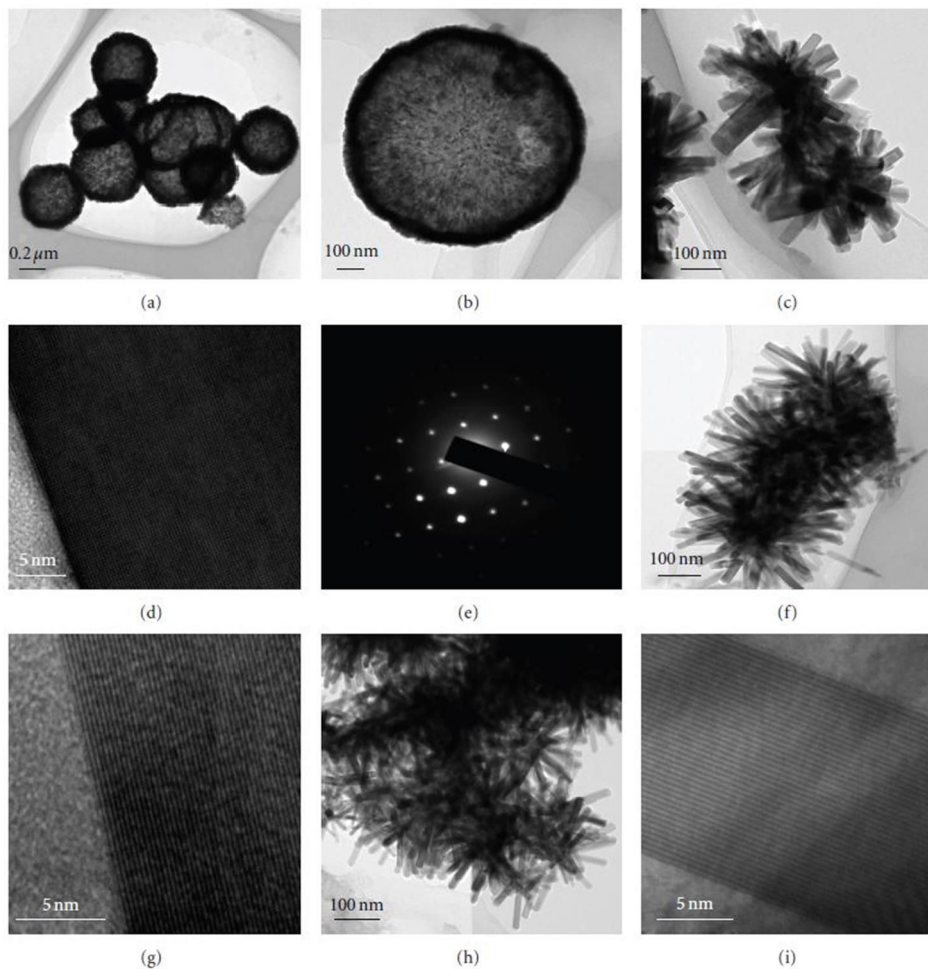
شکل ۳-۳ (c)، (f) و (h) تصاویر TEM معمولی از نمونه‌های نانومیله‌های سنتز شده به ترتیب ۱۸-۱۸۰ ساعت، ۲۰۰-۸ ساعت و ۲۰۰-۴۲ ساعت را نشان می‌دهند. به وضوح نشان می‌دهد که نانومیله‌ها به طور homocentrically رشد می‌کنند و نانوساختارها شکل خارپشت مانند به خود می‌گیرند. قطر و طول آن‌ها حدود ۲۵ نانومتر و ۱۰۰-۳۰۰ نانومتر است.

میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) ساختار خوبی از نانو میله‌ها را نشان می‌دهد. حاشیه‌های واضح شبکه در تصاویر HRTEM (شکل ۳-۳ (d)، (g) و (i)) نشان‌دهنده خاصیت تک کریستالی نانومیله‌های SnO_2 می‌باشد.

فاصله‌ی بین دو صفحه مجاور شبکه 0.333 نانومتر که مربوط به صفحه‌ی (110) از روتایل SnO_2 است. شکل ۳-۳ (e) آنالیز پراش الکترونی نمونه برای $180-18$ ساعت را نشان می‌دهد که نانومیله‌ها دارای ساختار بلوری یکنواختی می‌باشند. نمونه‌های SnO_2 $200-8$ ساعت و نمونه‌های $200-42$ ساعت نمونه مشابه (آنالیز پراش الکترونی) نانومیله‌های با ساختار تک بلورین را نشان می‌دهند.



شکل ۳-۲: تصاویر FE-SEM از نانو ساختارهای SnO_2 سنتز شده پس از دما و زمان‌های متفاوت: (a) ۱۸۰-، (b) ۱۶۰-۴۲ ساعت، (c) ۱۶۰-۷۲ ساعت، (d) ۱۶۰-۱۸ ساعت، (e) ۱۸۰-۴۲ ساعت، (f) ۲۰۰-۸ ساعت، (g) ۲۰۰-۳۰ ساعت، (h) ۲۰۰-۴۲ ساعت در بزرگ‌نمایی کم و (i) در ۲۰۰-۴۲ ساعت با بزرگ‌نمایی بالا

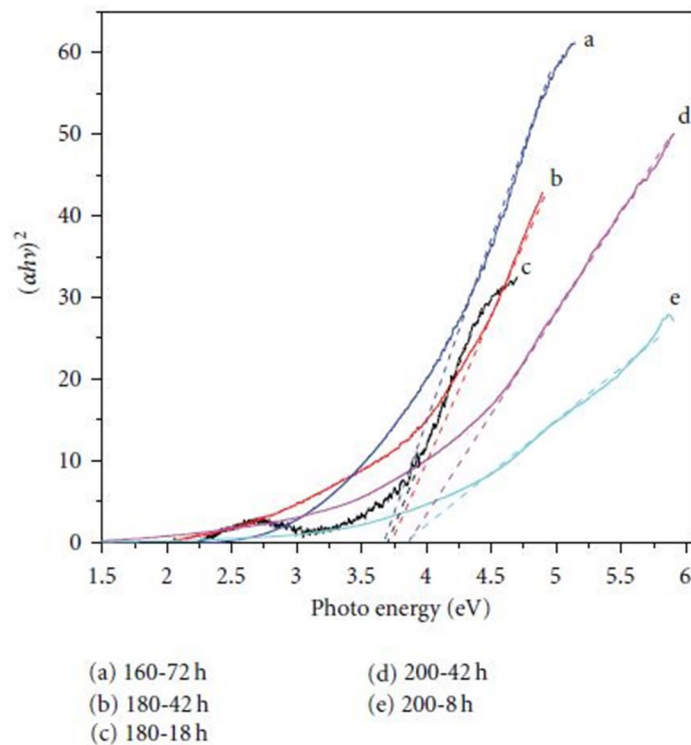


شکل ۳-۳: (a, b) تصاویر TEM از کره های توخالی SnO₂ برای نمونه های ۱۶۰-۴۲ ساعت، (c) تصویر TEM از نانومیله های SnO₂، (d) تصویر HRTEM از یک نانو ذره SnO₂، (e) الگوی SAED از نانومیله های منفرد برای ۱۸۰-۱۸ ساعت (f, g) تصویر TEM از نانومیله ها SnO₂ و تصویر HRTEM از یک انومیله SnO₂ برای نمونه ۲۰۰-۸ ساعت و (h, i) تصویر TEM از نانومیله های SnO₂ و تصویر HRTEM یک نانومیله ی SnO₂ برای نمونه ی ۲۰۰-۴۲ ساعت.

شکل ۳-۴، نمودارهای انرژی $(\alpha hv)^2$ برحسب انرژی فوتونی hv را برای کره های توخالی SnO₂ و نانومیله ها تحت دما و زمان های مختلف هیدروترمال را نشان می دهد. بخش خطی نمودار بر روی محور انرژی برون یابی شده است.

مقادیر برون یابی شده بر روی محور انرژی به ترتیب ۳/۶۷، ۳/۷۰، ۳/۷۳، ۳/۸۳ و ۳/۸۷ الکترون ولت برای ۱۶۰-۷۲ ساعت، ۱۸۰-۱۸ ساعت، ۱۸۰-۴۲ ساعت، ۲۰۰-۸ ساعت و نمونه های ۲۰۰-۴۲ ساعت محاسبه شده است.

می توان دریافت که باند پرتو نوری به تدریج با افزایش درجه حرارت فرآیند هیدروترمال و زمان واکنش افزایش می یابد. مقادیر گاف های نوری برای SnO_2 حجیم به دلیل اثرات اندازه کوانتومی بزرگتر از 3.62 الکترون ولت است.



شکل ۳-۴: تخمین انرژی گاف نواری مربوط به نانومیله ها و کره های توخالی SnO_2 در دماهای هیدروترمال مختلف

۳-۲ سنتز نانوذرات SnO_2 با استفاده از روش هیدروترمال برای حسگری گازی

Hui-Chi Chiu و همکاران نانوذرات SnO_2 را به روش هیدروترمال سنتز کردند [۳۰]. روش کار به

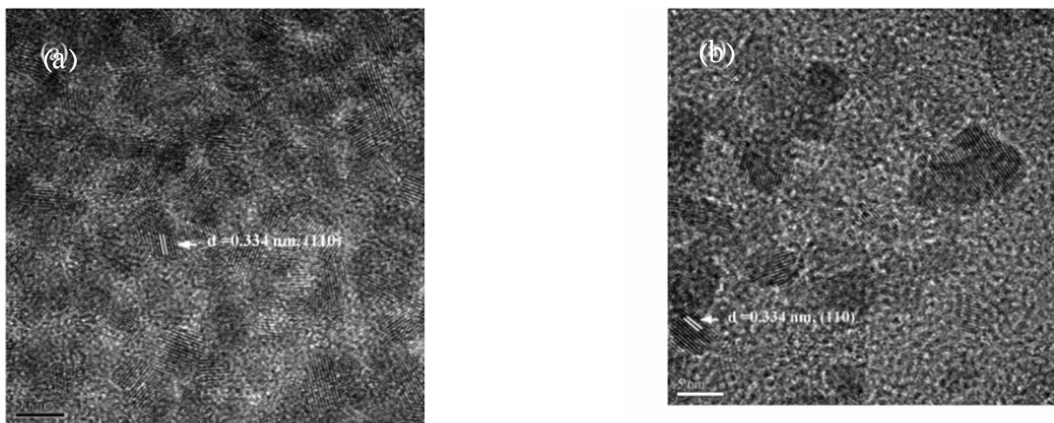
شرح زیر است:

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ به محلول مخلوط شده از ۲- پروپانول و آب مقطر با نسبت ۴:۱ اضافه شد. PH

محلول را با افزودن NaOH به ۱۲ رساندند و محلول به داخل اتوکلاو فولادی منتقل شد. در نهایت

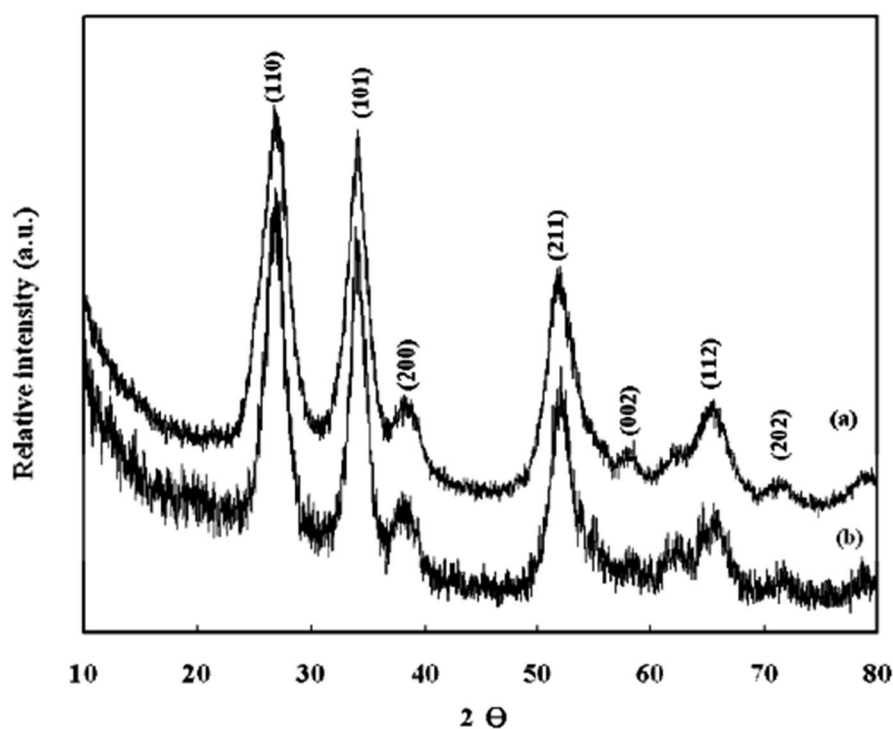
در دمای 150°C درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد.

تصویر HRTEM به وضوح یک ساختار تک کریستالی با لبه‌ی شبکه‌ای 0.334 nm مربوط به صفحه‌ی کریستالی (۱۱۰) را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۳-۵ نشان داده شده است، بهبود گرمایی نانوذرات SnO_2 سایز ذرات با قطر متوسط $0.6/3 + 3/3 \text{ nm}$ حفظ می‌کند و به صورت ساختار تک کریستالی باقی می‌ماند.



شکل ۳-۵: (a) تصویر HRTEM مربوط به SnO_2 سنتز شده. (b) تصویر HRTEM مربوط به SnO_2 بعد از بهبود حرارتی در 300°C به مدت ۱ ساعت

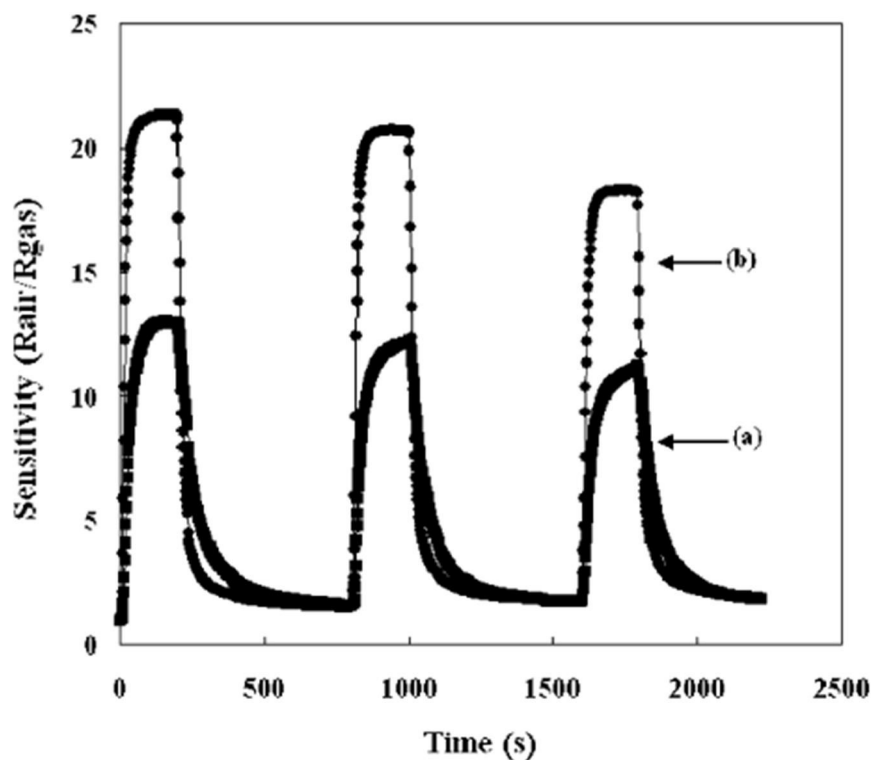
الگوهای XRD از نانوذرات SnO_2 در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. شکل (a) نمونه‌های سنتز شده و شکل (b) نمونه‌های بهبود حرارتی یافته نشان داده شده است که مربوط به ساختار تتراگونال SnO_2 می‌باشد. قله‌ها یک کانال وسیع (broad contour) دارند که می‌تواند به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات برای هر دو SnO_2 سنتز شده و بهبود حرارتی یافته باشد.



شکل ۳-۶: الگوی XRD مربوط به SnO_2 سنتز شده و SnO_2 (b) بهبود حرارتی یافته

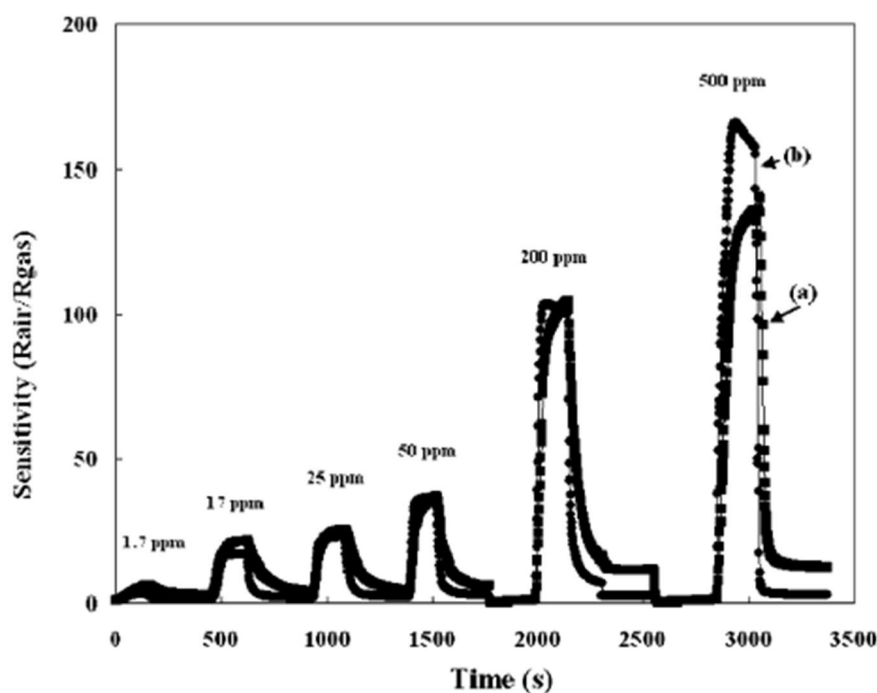
آزمایش حسگری نانوذرات SnO_2 با ۲۵ ppm اتانول در محدوده دمایی بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد برای تعیین دمای مطلوب انجام شد. هر دو SnO_2 سنتز شده و بهبود حرارتی یافته سریع ترین زمان پاسخ / بازیابی را در ۲۲۰ درجه سانتیگراد دارند.

شکل ۳-۷ پاسخ را در یک روند تکرار شونده از حسگری اتانول (۲۵ppm) در 220°C نشان می دهد. در هر دو حسگرهای SnO_2 سنتز شده و بهبود حرارتی یافته، حساسیت پس از دو اجرا پی در پی کمی کاهش می یابد. جالب توجه است که SnO_2 بهبود حرارتی یافته در مقایسه با SnO_2 سنتز شده عملکرد حسگری بهتری را برای اتانول نشان داد. زمان پاسخ / بازیابی ۱۸/۱۴ و ۳۰/۱۴۸ ثانیه به ترتیب برای SnO_2 سنتز شده و بهبود حرارتی یافته بدست آمد.



شکل ۳-۷: پاسخ تکرارپذیر مربوط به SnO_2 سنتز شده و SnO_2 بهبود حرارتی یافته نسبت به اتانول (ppm) در 25°C در 220°C

همانطور که در شکل ۳-۸ نشان داده شده است، هر دو حسگرهای SnO_2 برای تست دوباره اتانول در دمای 220°C درجه سانتیگراد در غلظت های مختلف از $1/7$ تا 500 ppm استفاده شد. در دمای عملیاتی 220°C درجه سانتیگراد، هر دو ماده حساسیت مشابهی را نشان می دهند. در واقع، SnO_2 سنتز شده عملکرد را با یک ضریب ۲ افزایش داد، با حساسیت ۲۶ برای 25 ppm اتانول در مقایسه با مقدار حساسیت ۱۳ تعیین شده در شکل ۵. حساسیت افزایش یافته از حسگر سنتز شده را می توان به پخت حرارتی SnO_2 سنتز شده در 350°C به مدت ۵ دقیقه برای حذف CL^- نسبت داد.



شکل ۳-۸: پاسخ دینامیکی مربوط به حسگرهای SnO_2 سنتز شده و (b) بهبود حرارتی یافته در 220°C نسبت به گاز اتانول با غلظت ۱/۷-۵۰۰ ppm

۳-۳ نانوفصحات SnO_2 : سنتز به روش هیدروترمال و خواص حسگری گاز

پینگ سان و همکاران نانوذرات SnO_2 را به روش هیدروترمال سنتز کردند [۳۱]. روش کار به شرح

زیر است:

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 mM) و $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 Mm) در یک مخلوط پایه از اتانول و

آب (نسبت حجمی ۱:۱، pH=11) به یک محلول همگن تبدیل شد. محلول حل شده قبل از انتقال

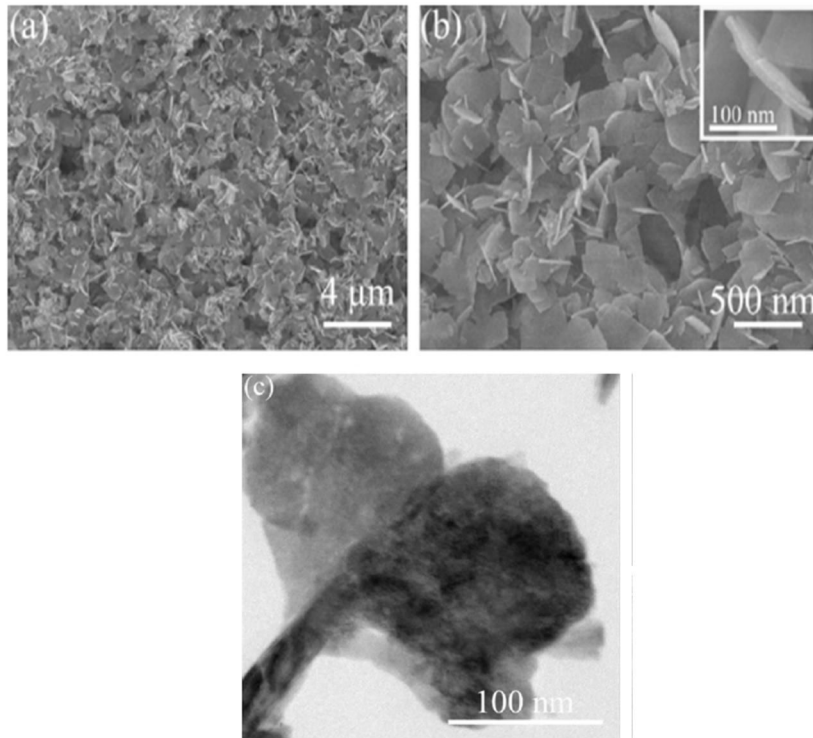
به یک اتوکلاو فولاد ضدزنگ از جنس تفلون به مدت ۱ ساعت همزده شد و سپس در یک کوره (آون)

الکتریکی در دمای 180°C درجه سانتیگراد برای ۱۲ ساعت حرارت داده شد. پس از فرآیند هیدروترمال،

اتوکلاو به طور طبیعی تا دمای اتاق خنک شد. یک رسوب زرد رنگ پس از سانتریفیوژ جمع‌آوری شد

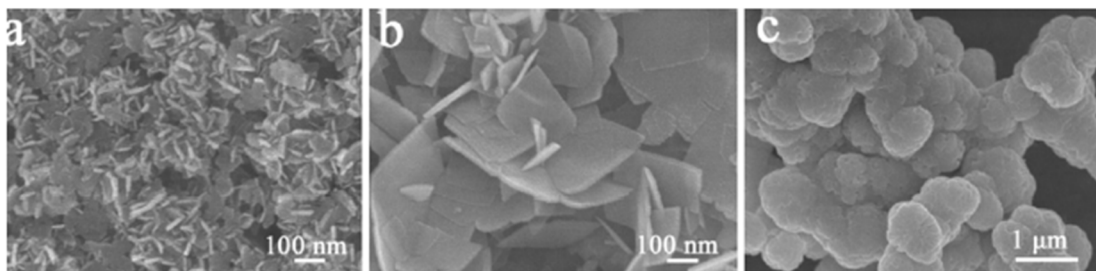
و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در نهایت نمونه به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد پخت داده شد.

ریخت‌شناسی، ساختار و اندازه نانوذرات SnO_2 با FESEM، TEM، و HRTEM مشخص شد. شکل ۱a تصویر SEM معمولی با کمترین بزرگ‌نمایی از نمونه سنتز شده می‌باشد که نشان می‌دهد از تعدادی نانو ورقه‌های یکنواخت تشکیل شده است. تصویر SEM با بزرگ‌نمایی بالا از نمونه در شکل ۱b نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نانوذرات بیشتر به شکل مستطیل شکل هستند، اما برخی از آنها شکل‌های نامنظم دارند. بزرگ‌نمایی بزرگتر SEM از نانورق‌های در تصویر ضمیمه شده شکل ۱b نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، سطح نانورق‌های SnO_2 نسبتاً صاف است و ضخامت نانورق‌های SnO_2 حدود ۱۰ نانومتر بود. تصویر TEM در شکل ۱c نشان می‌دهد که اندازه و شکل SnO_2 شبیه به مشاهدات FESEM است.



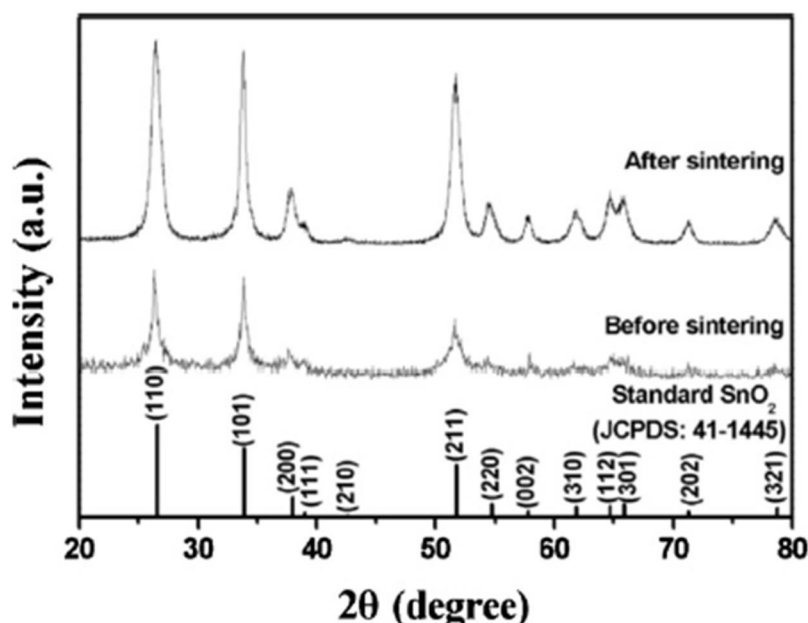
شکل ۳-۹: خصوصیات ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده SnO_2 : (a) پانورامیک، (b) تصاویر FESEM بزرگ شده و (c) تصویر TEM مربوط به نانو صفحات

برای بررسی نقش سیترات سدیم در تشکیل نانورقه‌های SnO_2 ، آزمایش‌های کنترل شده از فرایند هیدروترمال با غلظت‌های مختلف سدیم سیترات و PVP انجام شد و سایر شرایط آزمایش ثابت نگه‌داشته شد. همان‌گونه که در شکل ۳-۱۰ (a) مشاهده می‌شود هنگامی که غلظت سیترات سدیم ۵ Mm است، نمونه شامل تعداد زیادی نانوساختار کوچکتر است. افزایش غلظت (۱۰ Mm) منجر به تولید نانوساختار نسبتاً پراکنده شد (b). هنگامی از PVP به عنوان یک سورفکتانت به جای سیترات سدیم استفاده شد، نمونه سنتز از میکروکره‌های ناهموار با اندازه‌های ۸۰۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر می‌باشد (c). بر اساس نتایج فوق، می‌توان نتیجه گرفت که سیترات سدیم نقش مهمی در تشکیل نانورقه‌های SnO_2 دارد.



شکل ۳-۱۰: تصاویر FESEM نمونه‌هایی که با استفاده از (a) ۵ میلی مول سیترات سدیم، (ب) ۱۰ میلی مول سدیم سیترات، (ج) ۰/۹ گرم PVP

الگوهای XRD نانورقه‌های SnO_2 قبل و بعد از پخت در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. تمام پیک‌های پراش از نمونه به خوبی SnO_2 با ساختار روتیل تتراگونال با پارامترهای شبکه $a = 4.738^\circ$ و $c = 3.187\text{Å}$ ، که با فایل داده JCPDS استاندارد با شماره ۴۱-۱۴۴۵ مطابقت دارد را نشان می‌دهد و هیچ پیک پراش دیگر مشاهده نشد. پس از پخت، قله‌های پراش در الگوی XRD نشان داد که نمونه دارای بلورینگی بالا است. در مقایسه با مواد حجیم، قله‌ها نسبتاً پهن شد، که نشان داد که SnO_2 دارای اندازه‌ی بلورک کوچک است.



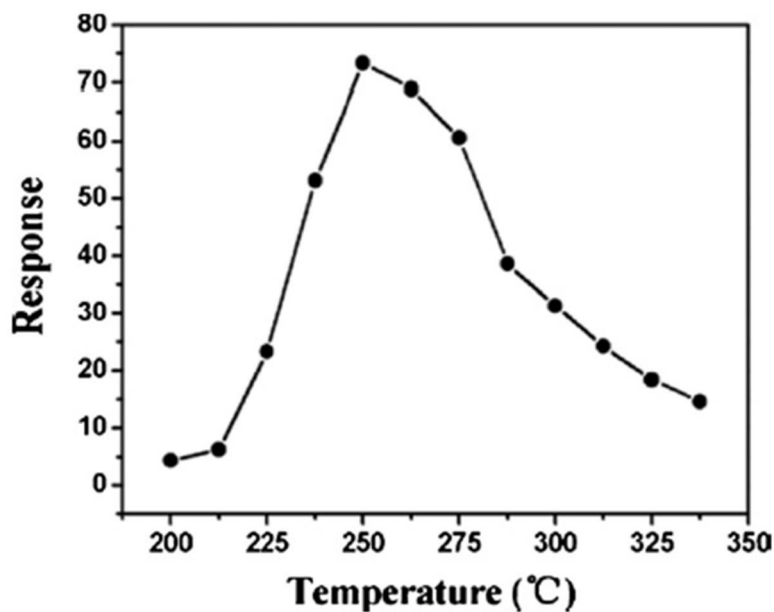
شکل ۱۱-۳: الگوهای XRD نمونه‌های SnO₂ سنتز شده قبل و بعد از پخت

خواص حسگری از حسگر با استفاده از نانورقه‌های SnO₂ یکنواخت مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین دمای عملیاتی بهینه، پاسخ حسگر نانورقه‌های SnO₂ به ۱۰۰ ppm اتانول به عنوان تابعی از دمای کار مورد بررسی قرار گرفت، که در شکل ۱۲-۳ نشان داده شده است. پاسخ با افزایش دمای عملیاتی افزایش یافته و به حداکثر مقدار ۷۳/۳ در ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد رسید و پس از آن با افزایش بیشتر دمای کار کاهش یافت. بنابراین، دمای عملیاتی مطلوب ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برای اتانول انتخاب شد.

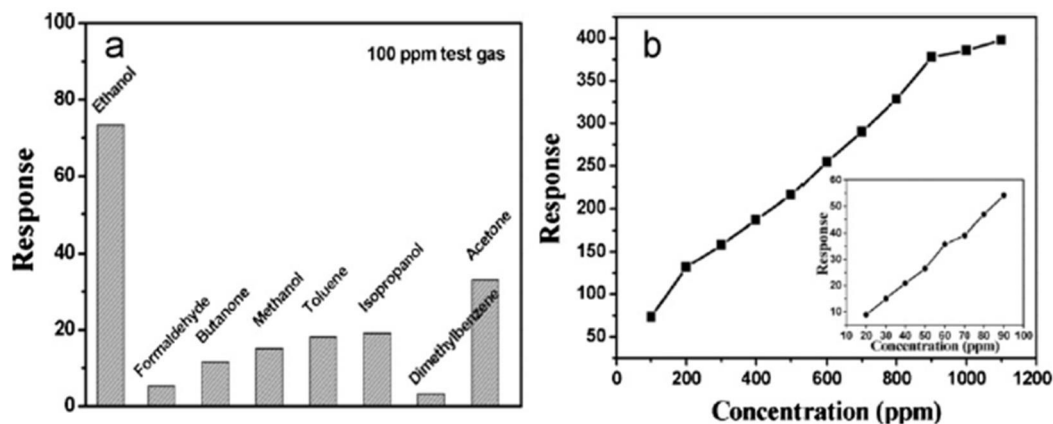
شکل ۱۴-۳ (a) پاسخ‌های گازی حسگر مبتنی بر نانورقه‌های SnO₂ به ۱۰۰ ppm از گازهای مختلف در دمای کار ۲۵۰ °C را نشان می‌دهد. هشت نوع گازهای آلی فرار (VOC) از جمله اتانول، بوتانول، استون و غیره مورد آزمایش قرار گرفتند. در شکل ۱۴-۳ (a)، نتایج نشان می‌دهد که حسگر از نانورقه‌های SnO₂ پاسخ‌های پایین‌تری را به استون، ایزوپروپانول، تولوئن، متانول و بوتانول نسبت به

اتانول نشان می‌دهد و تقریباً به دی‌متیل‌بنزن و فرمالدئید پاسخی نشان نمی‌دهد. بالاترین پاسخ حسگر حدود ۷۳/۳ به اتانول بود، در حالی که پاسخ به گازهای دیگر از ۳۳ بیشتر نبود.

رابطه بین پاسخ و غلظت اتانول برای حسگر در دمای عملیاتی 250°C در شکل ۳-۱۴ (b) نشان داده شده است. مشخص شده است که پاسخ با افزایش غلظت اتانول از ۲۰ تا ۱۱۰۰ ppm افزایش یافته است. هنگامی که غلظت اتانول افزایش می‌یابد، پاسخ تقریباً به حالت اشباع می‌رسد. لازم به ذکر است هنگامی که غلظت اتانول در محدوده ۲۰ تا ۹۰ ppm بود، وابستگی خطی پاسخ به غلظت اتانول مشاهده شده است، همانطور که در تصویر ضمیمه شکل ۳-۱۴ (b) نشان داده شده است. به طور خاص، حسگر نانورقه‌های SnO_2 ، پاسخ‌های بالایی را به گاز اتانول حتی در غلظت‌های پایین نشان می‌دهد.



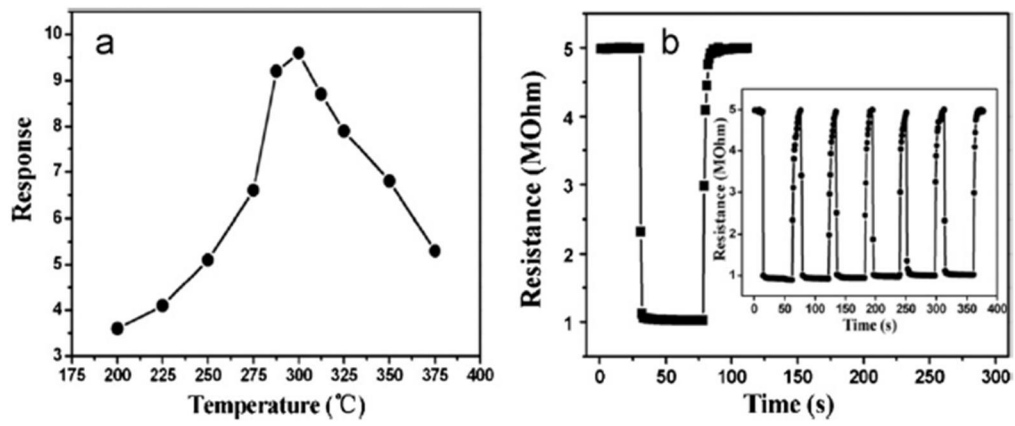
شکل ۳-۱۲: پاسخ حسگر به ۱۰۰ PPM اتانول به عنوان تابعی از دمای عملیاتی.



شکل ۳-۱۳: (a) پاسخ حسگر نانورقه‌های SnO₂ به ۱۰۰ ppm گازهای مختلف در ۲۵۰ °C (b) پاسخ حسگر نسبت به غلظت اتانول در ۲۵۰ °C

خواص حسگری گازی از حسگر مبتنی بر نانورقه‌های SnO₂ به مونوکسیدکربن نیز مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳-۱۴ (a) ارتباط بین پاسخ به 500 ppm از CO و دمای عملیاتی برای حسگر مبتنی بر نانورقه‌های SnO₂ را نشان می‌دهد. واضح است که دمای عملیاتی تاثیر واضحی بر پاسخ حسگر به CO دارد. پاسخ حسگر با دما افزایش یافته و حداکثر مقدار را در ۳۰۰ درجه سانتیگراد دارد و سپس به سرعت کاهش یافته است. دمای عملیاتی بهینه برای حسگر نانورقه‌های SnO₂ دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شده است.

خصوصیات پاسخ و بازیابی به ۲۰۰ ppm مونوکسید کربن در دمای عملیاتی ۳۰۰ درجه سانتی-گراد مورد بررسی قرار گرفت و منحنی در شکل ۳-۱۴ (b) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حسگر مبتنی بر نانورقه‌های SnO₂ یک فرآیند بازیابی پاسخ سریع دارد. زمان پاسخ و بازیابی حسگر مبتنی بر نانورقه‌های SnO₂ به ترتیب ۱ و ۳ ثانیه است. زمان‌های پاسخ و بازیابی سریع به چارچوب انتشار گاز در سطح SnO₂ و واکنش آن با اکسیژن جذب شده در سطح بستگی دارد. زمان پاسخ و بازیابی حسگر تحت تاثیر عوامل متعددی نظیر انتشار گاز، ضخامت لایه حسگر و میزان جذب گاز بر روی ماده حساس در دماهای عملیاتی مختلف است.



شکل ۳-۱۴: (a) پاسخ حسگر نانورقه‌های SnO₂ به ۵۰۰ ppm CO بر حسب دمای عملیاتی (b) پاسخ حسگر به ۲۰۰ ppm CO در ۳۰۰ °C

فصل چهارم: بررسی و تحلیل نتایج حاصل از انجام

کارهای آزمایشگاهی

۴-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی فعالیت‌های تجربی انجام شده در این پایان‌نامه پرداخته می‌شود.

ویژگی‌های فیزیکی نانوذرات دی‌اکسید قلع تهیه شده با استفاده از روش هیدروترمال مورد مطالعه و تفسیر قرار می‌گیرد. ویژگی‌های فیزیکی مطالعه شده شامل ریخت‌شناسی سطح با استفاده از تصاویر FESEM و ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها با استفاده از الگوی پراش پرتو X (XRD) بررسی می‌شود. در نهایت ویژگی‌های حسگری گازی نمونه‌های سنتز شده مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۴-۲ سنتز نانوذرات دی‌اکسید قلع به روش هیدروترمال

تهیه‌ی محلول اولیه:

برای تهیه‌ی نانوذرات SnO_2 ، از پودر کلرید قلع پنج آبه ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به عنوان ماده‌ی اولیه و از آب سه بار تقطیر و اتانول خالص به عنوان حلال استفاده شد.

در بخش سنتز، دو نمونه با مقادیر مختلف از مواد اولیه، یکی برای استفاده در اتوکلاو ۱۰۰ سی‌سی و دیگری برای اتوکلاو ۵۰ سی‌سی تهیه شدند.

برای تهیه‌ی محلول اولیه مربوط به نمونه‌ی ۱۰۰ سی‌سی (نمونه‌ی ۱)، از ۳/۵۰۶ گرم کلرید قلع-۵آبه، ۴۰ سی‌سی آب سه بار تقطیر و ۴۰ سی‌سی اتانول خالص استفاده شد و برای تهیه‌ی محلول اولیه مربوط به نمونه‌ی ۵۰ سی‌سی (نمونه‌ی ۲) از نصف مقادیر فوق استفاده گردید. بدین ترتیب پارامتر حجم در این دو نمونه، به عنوان یک عامل متغیر در نظر گرفته نشده است.

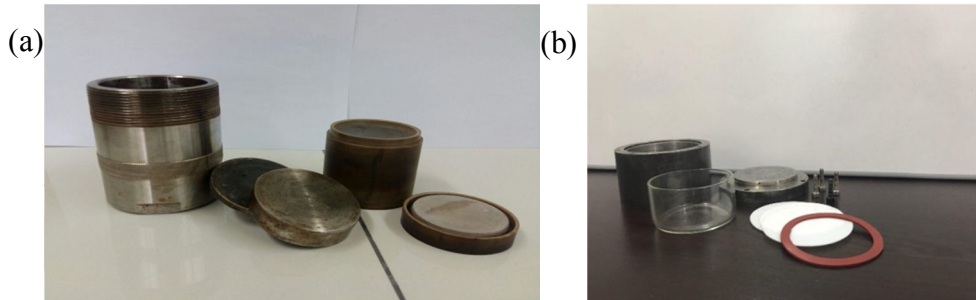
محلول‌های فوق به ترتیب در بشرهای ۲۵۰ و ۱۰۰ سی‌سی تهیه گردید و به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت تا محلولی همگن حاصل شود.

محلول به دست آمده کاملاً شفاف و بی‌رنگ است. این محلول دارای خاصیت اسیدی بسیار بالایی می‌باشد. به طوری که با استفاده از PH متر، PH آن کمتر از ۱ و حدود ۰/۸ اندازه‌گیری شد. برای بالا بردن PH از محلول $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. برای رسیدن PH محلول به ۹، آمونیاک قطره‌قطره به آن اضافه شد.

در هر بار آزمایش، نتیجه به‌طور میانگین با اضافه کردن حدود ۲۰۰-۱۵۰ قطره آمونیاک حاصل گردید. این عمل در حین هم‌خوردن محلول بر روی هم‌زن مغناطیسی انجام گرفت.

در مرحله‌ی بعدی، بشر حاوی مواد، تحت دمای 70°C به مدت ۳۰ دقیقه در حمام روغن قرار داده شد. محلول‌های آماده شده به اتوکلاوهایی با ظرفیت ۱۰۰ و ۵۰ سی‌سی انتقال داده شد و تحت دمای 180°C به مدت ۲۴ ساعت درون کوره قرار گرفت.

در این پایان‌نامه از اتوکلاو با حجم ۱۰۰ سی‌سی، موجود در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود و یک اتوکلاو دست‌ساز با حجم ۵۰ سی‌سی پوشش داخلی اتوکلاو ۱۰۰ سی‌سی و ۵۰ سی‌سی استفاده شد. پوشش داخلی اتوکلاو ۱۰۰ سی‌سی و ۵۰ سی‌سی به ترتیب تفلون و شیشه‌ی نشکن بود و هدف از استفاده از دو اتوکلاو با جنس‌های مختلف، بررسی تاثیر جنس آن‌ها در نتیجه‌ی سنتز بود. تصاویر مربوط به اتوکلاوهای استفاده شده در این پایان‌نامه در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. پس از ۲۴ ساعت نمونه‌ها را خارج کرده و اجازه داده شد تا اندکی در دمای اتاق خنک شوند. سپس محلول ته‌نشین شده را با استفاده از سانتریفیوژ به همراه آب سه بار تقطیر و اتانول شستشو دادیم تا بدین ترتیب کلر را تا حد امکان از نمونه‌ها خارج کنیم. تعداد دفعات شستشو تا زمانی ادامه می‌یابد که کلر به اندازه‌ی کافی از محلول خارج گردد. این امر توسط محلول شناساگر $\text{AgNO}_3(0.1\text{M})$ مشخص می‌گردد.

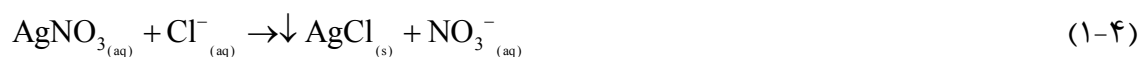


شکل ۱-۴: اتوکلاو (a) با پوشش داخلی تفلون و حجم ۱۰۰ سی سی و (b) با پوشش داخلی

شیشه‌ی نشکن و حجم ۵۰ سی سی

AgNO₃ با آنیون کلر موجود در محلول ترکیب شده و رسوب سفیدرنگ AgCl پدیدار می‌گردد

که در معادله‌ی زیر، می‌توان آن را مشاهده نمود.

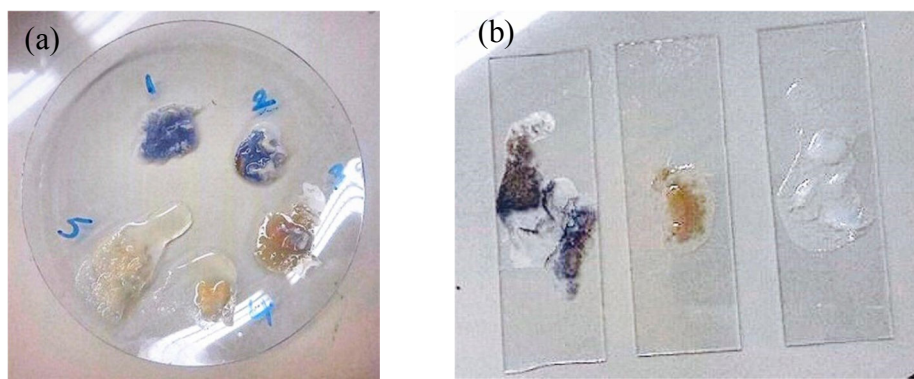


شستشو باید تا زمانی انجام شود که این رسوب سفیدرنگ دیده نشود. مرحله‌ی شستشو در سنتز

نمونه‌های ۱ و ۲ به ترتیب شش و چهار بار تکرار شد و در هر بار شستشو میزان رسوب سفیدرنگ

کمتر دیده شد. تصاویر مربوط به آزمایش کلرزدایی در سنتز نمونه‌های ۱ و ۲، در شکل ۲-۴ نشان داده

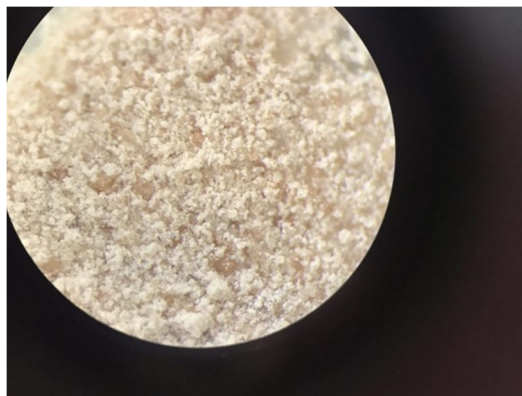
شده است.



شکل ۲-۴: آزمایش کلرزدایی و تست AgNO₃ مربوط به نمونه‌های (a) ۱ و (b) ۲

پس از انجام شستشو، رسوب در دمای اتاق خشک شد و پودر تهیه شده جهت انجام آنالیزهای ساختاری آماده گردید.

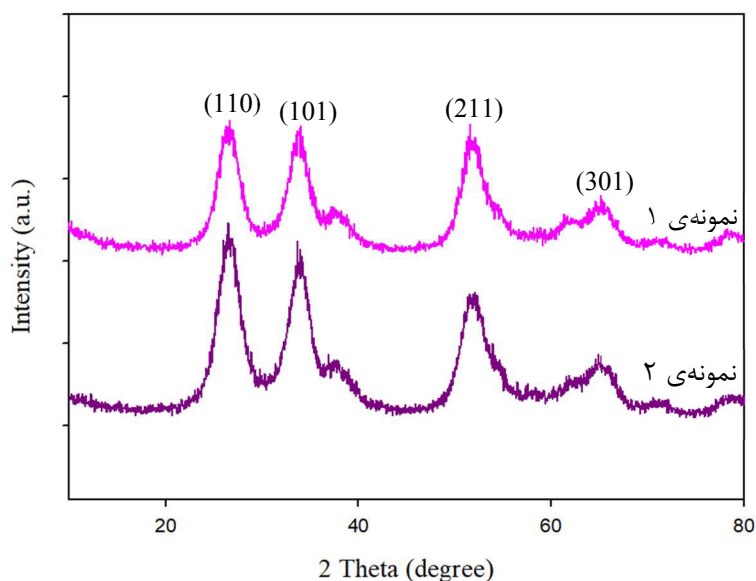
تصویر میکروسکوپی نوری با بزرگنمایی ۴۰ مربوط به پودر تهیه شده از نمونه ۱، در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. در این تصویر، همان طور که انتظار می‌رفت، پودر تهیه شده از نظر ظاهری با نمونه‌های صنعتی مشابه مطابقت دارد.



شکل ۳-۴: تصویر میکروسکوپی نوری با بزرگنمایی ۴۰ از پودر تهیه شده از نمونه ۱

۱-۲-۴ بررسی ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها

الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌ها در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این شکل نشان می‌دهد نمونه‌ها در ساختار بلوری چهارگوشی روتایل رشد یافته‌اند که مطابق با کارت (JCPDS Card No.41-1445) دارای ثابت شبکه $a=4/73820$ ، $b=4/73820$ و $c=3/18710 \text{ \AA}$ برای نمونه‌ی یک و (JCPDS Card No.21-1250) دارای ثابت شبکه $a=4/73810$ ، $b=4/73800$ و $c=3/18800$ برای نمونه‌ی دو می‌باشد. رشد نمونه‌ها در راستاهای ترجیحی (110) ، (101) و (211) تشکیل ساختار مورد نظر برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴: الگوی پراش پرتو X (XRD) مربوط به نمونه‌های پودری دی‌اکسید قلع

اندازه بلورک‌ها در راستای ترجیحی (۱۱۰) با استفاده از رابطه شرر (۲-۴) برای نمونه‌ها محاسبه

گردید و مقادیر آن برای هر دو نمونه در حدود ۳ نانومتر گزارش شد.

این امر نشان می‌دهد آزمایش تکرارپذیر بوده و استفاده از اتوکلاوهای متفاوت در نتیجه‌ی حاصل-

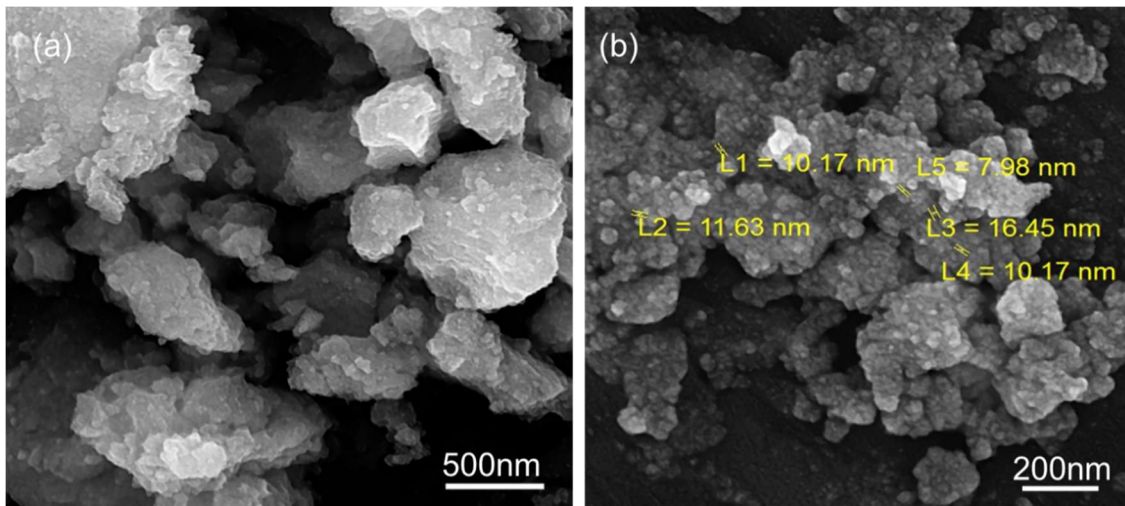
شده تغییری ایجاد نکرده است.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-4)$$

به منظور مطالعه ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها از تصاویر FESEM آن‌ها استفاده گردید. از آن‌جا که

نتایج آنالیز ساختاری برای هر دو نمونه، یکسان بود، تنها یکی از نمونه‌ها (نمونه ۱)، برای بررسی

آنالیز ریخت‌شناسی مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۴-۵ تصاویر این آنالیز، مربوط به سطح نمونه‌ی ۱ می‌باشد.

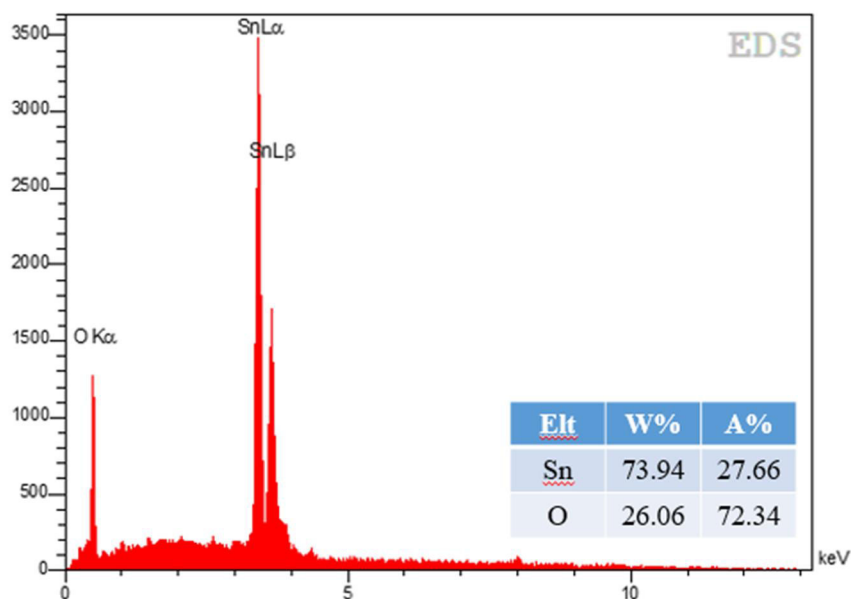


شکل ۴-۵: تصاویر FESEM با مقیاس به ترتیب (a) ۵۰۰ nm و (b) ۲۰۰ nm مربوط به نمونه‌ی ۱

این تصاویر نشان می‌دهد که نانوذرات سنتز شده‌ی SnO_2 ، کم و بیش در شکل و اندازه، یکنواخت ظاهر شده‌اند. شکل آن‌ها تقریباً کروی^۱ است و ابعادی در حدود ۷-۱۱ نانومتر را نشان می‌دهند.

شکل ۴-۶ طیف EDS و درصد اتمی و وزنی مربوط به نمونه‌ی ۱ را نشان می‌دهد. در مقایسه با سنتز مشابه انجام شده توسط هوی چی و همکارانش [۳۶]، مشاهده می‌شود که قله‌های مشخص شده مربوط به عنصر کلر که در نمونه‌های سنتز شده توسط آن‌ها دیده شده، در نمودار EDS مربوط به نمونه‌ی سنتز شده‌ی ما مشاهده نشد و این نشان از آن دارد که شستشوی پس از سنتز موجب کلرزدایی کامل نمونه شده است و نیاز به بازپخت را از بین برده است.

^۱ Spherical



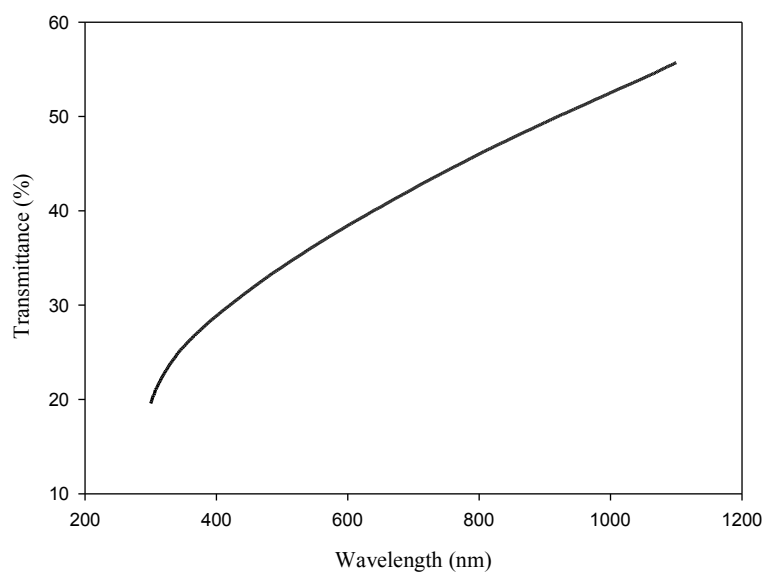
شکل ۴-۶: آنالیز EDS مربوط به نمونه‌ی ۱

طیف عبوری نمونه‌ی ۱ حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm در شکل نشان داده شده است. نتایج به دست آمده بیانگر این است که درصد عبوردهی نمونه در طول موج ۵۵۰ nm حدود ۳۶ درصد می‌باشد.

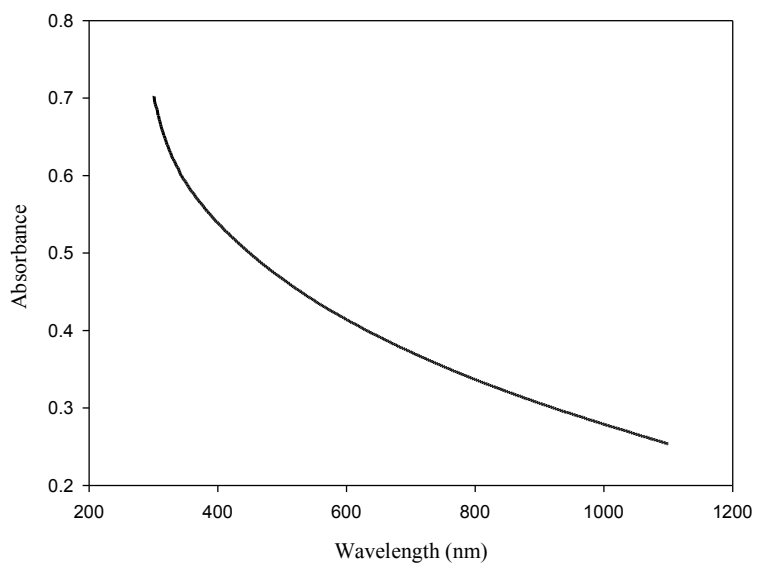
همچنین نمودار جذب بر حسب طول موج نیز برای این نمونه در شکل رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردار است و جذب آن در طول موج‌های بالاتر کاهش می‌یابد.

گاف نواری نمونه در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. برای نمونه‌ی ۱، گاف نواری، ۳/۱۵ eV به-

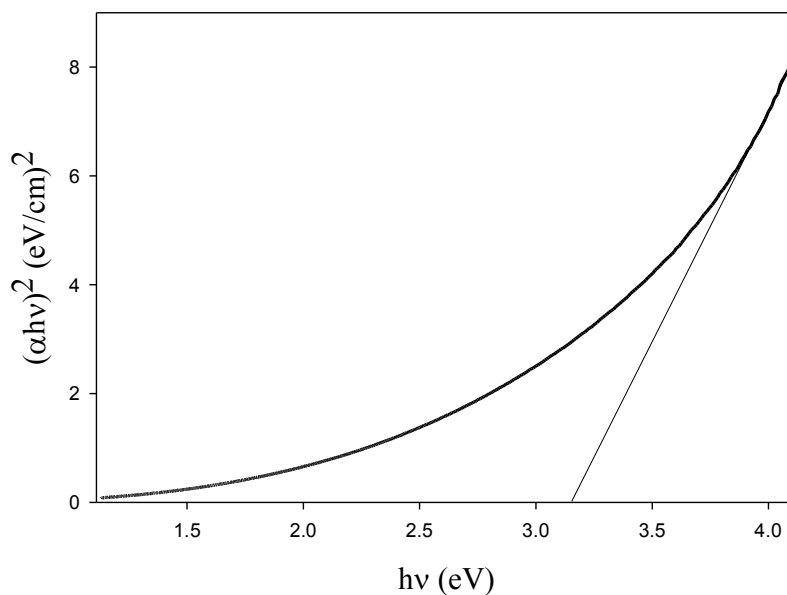
دست آمد.



شکل ۴-۷: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به نمونه ۱



شکل ۴-۸: نمودار جذب نوری بر حسب طول موج مربوط به نمونه ۱



شکل ۴-۹: نمودار گاف نواری مربوط به نمونه‌ی ۱

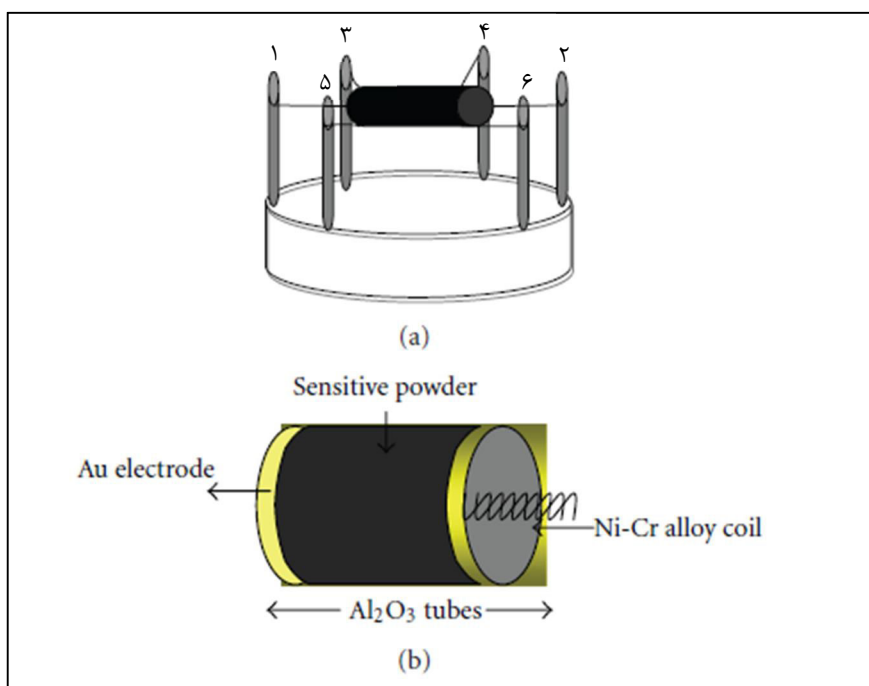
۴-۳ ساخت قطعه

از آن‌جا که در این پژوهش سعی بر این شده است که نگاهی صنعتی به روند کار داشته باشیم، قطعات حسگری را مبنی بر نمونه‌های صنعتی موجود تهیه کردیم. شکل ۴-۱۰ طرحی شماتیک از حسگرهای گازی ساخته شده در این پروژه را نشان می‌دهد. شکل ۴-۱۰ (a)، ساختار کلی حسگر و (b)، ساختار استوانه‌ی آن را به نمایش می‌گذارد. این نمونه کاملاً مشابه با نمونه‌های صنعتی لایه‌ی نازک موجود در بازار است.

به‌طور کلی حسگر از یک استوانه و شش پایه تشکیل شده است. استوانه‌ای که در این قطعه مورد استفاده قرار می‌گیرد، از جنس آلومینا (Al_2O_3) می‌باشد و نقش یک زیرلایه را برای ماده‌ی حساس ایفا می‌کند. درون این استوانه از یک سیم‌پیچ از جنس آلیاژ نیکل-کروم (Ni-Cr) استفاده شده که پس از اتصال به منبع تغذیه، به عنوان یک گرم‌کننده (هیتر) برای گرم کردن ماده‌ی حساس مورد استفاده قرار می‌گیرد. دو سر این سیم‌پیچ به پایه‌های ۱ و ۲ متصل است. دو الکتروود طلا به صورت

دایره‌وار در دو طرف استوانه قرار دارند و نقش رسانندگی و انتقال تغییرات مقاومت نمونه‌ها را بر عهده دارند. این الکترودها به پایه‌های ۳، ۴، ۵ و ۶ متصل هستند و از طریق اتصال این پایه‌ها به دستگاه مولتی‌متر، می‌توان تغییرات مقاومت سطح نمونه‌ها را مشاهده نمود.

خمیر تهیه شده از پودرهای سنتز شده، بر روی استوانه لایه‌نشانی شده و از این طریق، قطعه به یک مدار تبدیل می‌شود.



شکل ۴-۱۰: طرحی شماتیک از ساختار حسگر گازی (a) ساختار پایه و (b) ساختار استوانه

جهت تهیه‌ی یک خمیر همگن، پودر سنتز شده با دی اتانولامین و اتانول خالص ترکیب شد. سپس آن را با روشی مشابه به روش لایه‌نشانی دکتر بلید^۱ بر روی بستر آلومینا نشاند و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ °C خشک شد. پس از آن، برای بهبود پایداری و تکرارپذیری حسگر، به مدت ۲۴۰ ساعت در دمای ۱۲۰ °C در کوره قرار داده شد.

¹ Dr.Blade

در این پایان‌نامه از حسگرهای لایه‌ی نازک SnO_2 مدل MQ4 و MQ5 به عنوان بستر استفاده شد. شکل ۱۱-۴ یک نمونه از این حسگرها را نشان می‌دهد.

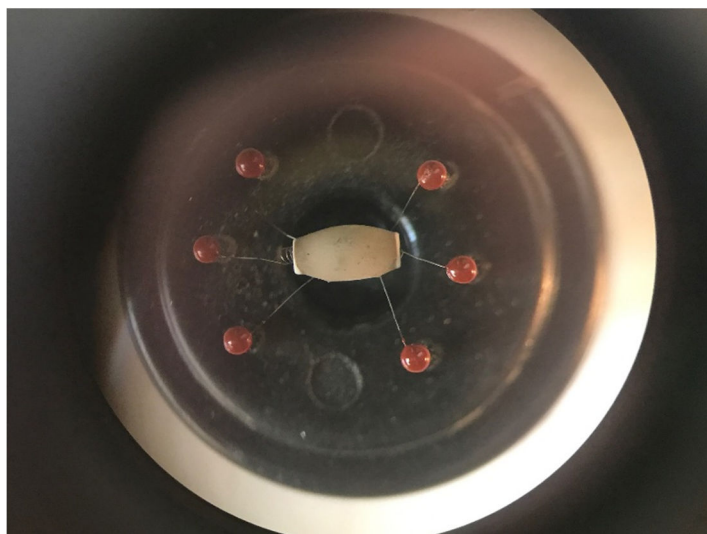


شکل ۱۱-۴: حسگر گازی صنعتی لایه نازک SnO_2 مدل MQ5

آماده‌سازی حسگرهای صنعتی:

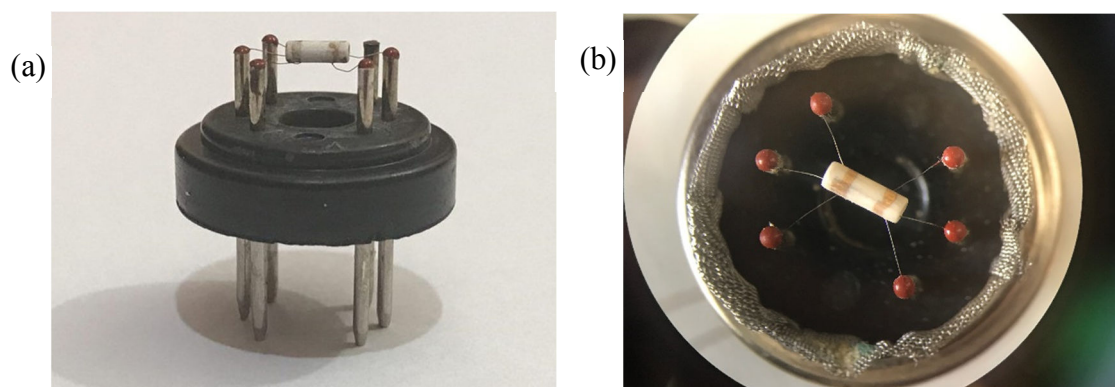
استفاده از حسگرهای صنعتی و تبدیل آن‌ها به یک نانوحسگر نیازمند تغییراتی در سطح آن‌ها بود. این مرحله ظرافت، دقت، حساسیت و حوصله‌ی قابل توجهی را می‌طلبد.

در شکل ۱۲-۴ می‌توان یک تصویر میکروسکوپی نوری با بزرگ‌نمایی ۲۵ از ساختار این نوع حسگرها را مشاهده نمود. به دلیل ساختار ریز این نوع حسگرها مراحل آماده‌سازی زیر میکروسکوپ نوری مدل WILD M3C موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفت.



شکل ۴-۱۲: تصویر میکروسکوپی از یک حسگر گازی صنعتی لایه نازک SnO_2 بدون وجود درپوش

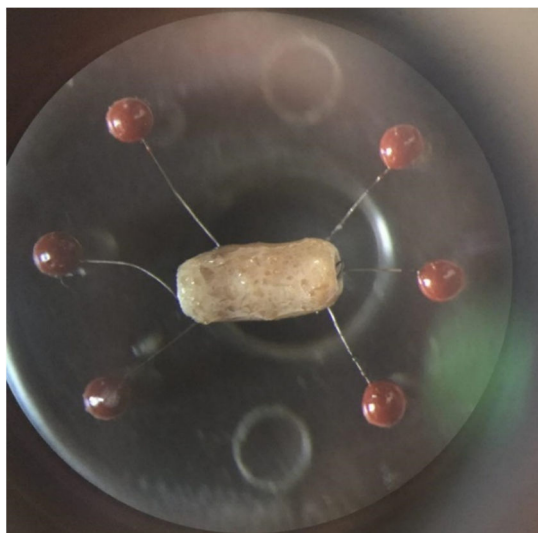
شکل ۴-۱۳(b)، تصویر میکروسکوپ نوری با بزرگ‌نمایی ۲۵ از سطح یک نمونه حسگر بعد از حذف ماده‌ی حساس آن می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الکترودهای طلا به‌صورت دوار در دو طرف استوانه‌ی آلومینا قرار گرفته‌اند.



شکل ۴-۱۳: (a) نمای کلی نمونه‌ی آماده شده پس از حذف ماده‌ی حساس و (b) تصویر میکروسکوپ

نوری از آن با بزرگ‌نمایی ۲۵

مرحله‌ی بعدی، نشانیدن خمیر حاصل از نانوذرات تهیه شده‌ی SnO_2 به عنوان ماده‌ی حساس، بر روی زیرلایه‌ی آلومینا می‌باشد. در این مرحله علی‌رغم سطح کوچک زیرلایه سعی شد تا خمیر مورد نظر به‌طور یکنواخت بر روی آن نشانده شود. شکل تصویر میکروسکوپ نوری با بزرگ‌نمایی ۴۰ از این مرحله را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۴: تصویر میکروسکوپ نوری از لایه‌نشانی ماده‌ی حساس سنتز شده بر روی زیرلایه‌ی آلومینا

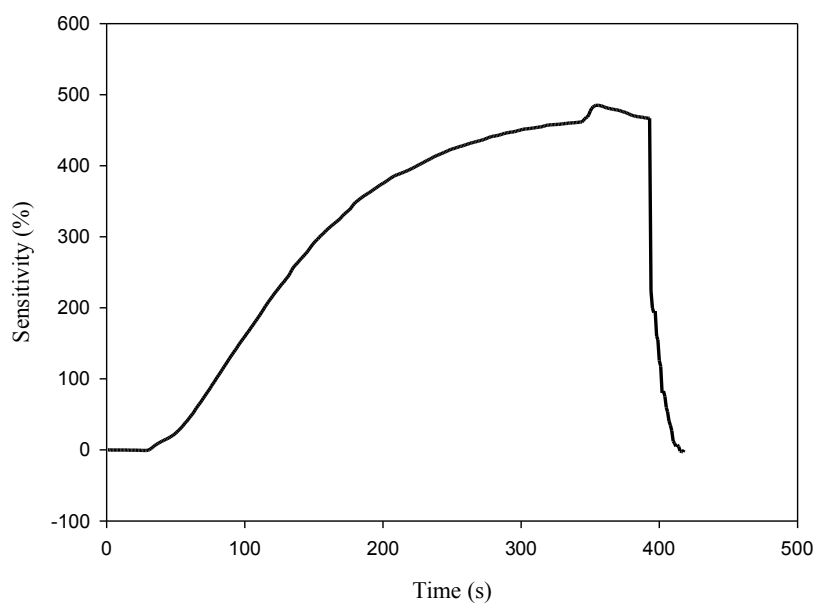
پس از اتمام مراحل ذکر شده، همان‌طور که قبلاً اشاره شد، نمونه‌ها جهت خشک شدن و بهبود پایداری و تکرارپذیری تحت دما قرار گرفتند و پس از آن برای بررسی پارامترهای حسگری گازی مورد آزمایش قرار گرفتند.

۴-۴ نتایج حسگری نمونه‌های ساخته شده

نمودار حساسیت بر حسب زمان یک نمونه‌ی تهیه شده برای غلظت 2000 ppm در ولتاژ معادل با ۵ ولت انرژی منبع تغذیه برای گاز مایع (LPG) در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است.

حساسیت آن برای این غلظت از گاز مایع و تحت شرایط ذکر شده حساسیت بالایی می باشد. زمان پاسخ و بازیابی، هر دو زیر ۵ ثانیه بود.

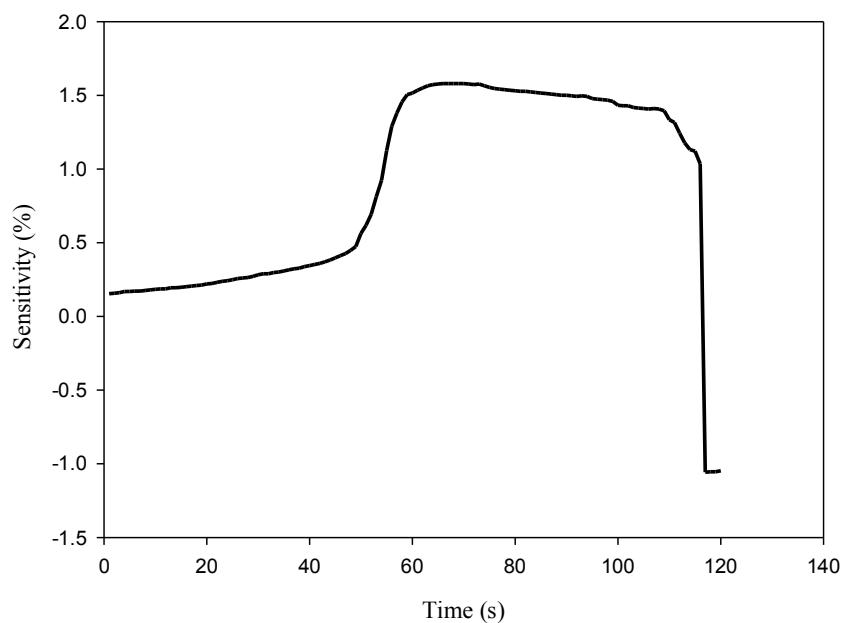
در بررسی نتایج حسگری گاز، می توان زمان پاسخ و بازیابی سریع را نقطه‌ی قوت این نتایج دانست که قابل توجه می باشد. این نتایج چندین بار با نمونه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت تا صحت تکرارپذیری آن‌ها تایید شود.



شکل ۴-۱۵: حسگری گاز مایع در غلظت ۲۰۰۰ ppm

نمودار حساسیت بر حسب زمان یک نمونه‌ی تهیه شده برای غلظت ۹۰ ppm (کمترین غلظت مربوط به گاز اتانول که توسط حسگر شناسایی شد) در ولتاژی معادل با ۰/۵ ولت انرژی منبع تغذیه برای گاز اتانول در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است.

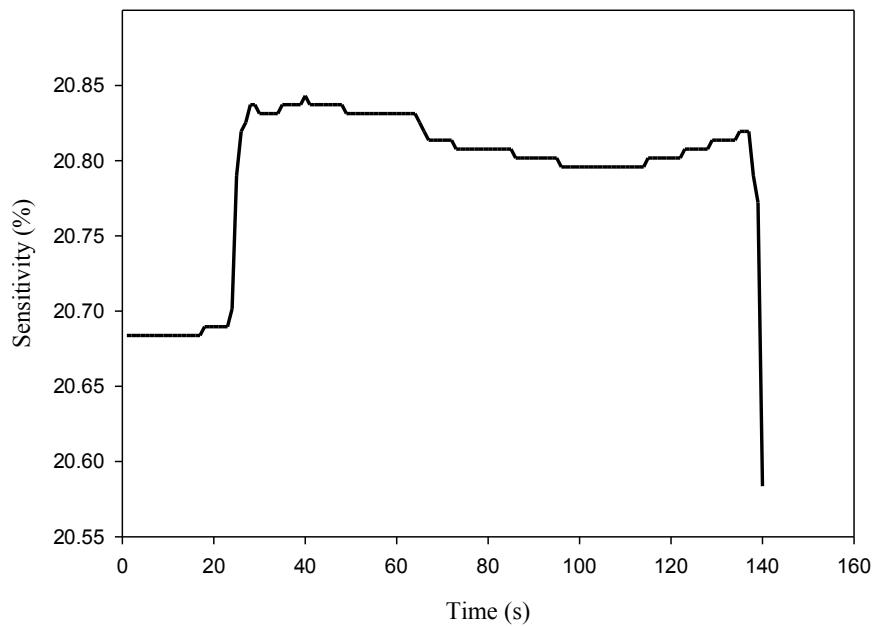
حساسیت آن برای این غلظت از گاز اتانول کم می باشد.



شکل ۴-۱۶: حسگری گاز اتانول در غلظت ۹۰ ppm

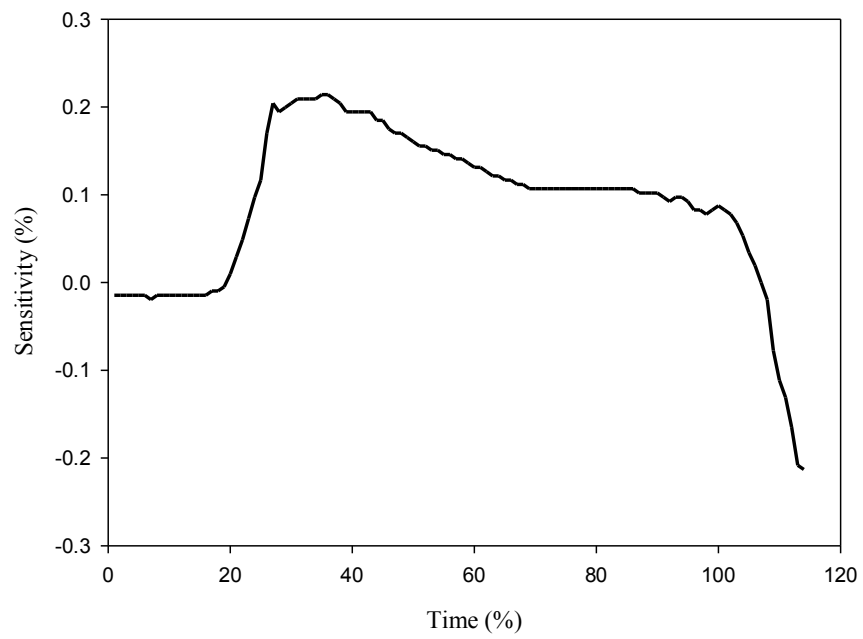
حسگر ساخته شده برای دو غلظت دیگر از گاز اتانول نیز پاسخگو بود. نمودار حساسیت بر حسب زمان یک نمونه‌ی تهیه شده برای غلظت ۱۰۰۰ ppm در ولتاژی معادل با ۱ ولت انرژی منبع تغذیه برای گاز اتانول در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است.

حساسیت آن برای این غلظت از گاز اتانول حساسیتی متوسط است و زمان پاسخ و بازیابی، هر دو زیر ۵ ثانیه اندازه‌گیری شد.



شکل ۴-۱۷: حسگری گاز اتانول در غلظت ۱۰۰۰ ppm

و در نهایت نمودار حساسیت بر حسب زمان یک نمونه‌ی تهیه شده برای غلظت ۲۰۰۰ ppm در ولتاژی معادل با ۱ ولت انرژی منبع تغذیه برای گاز اتانول را در شکل ۴-۱۸ مشاهده می‌کنیم که حساسیت آن برای این غلظت از گاز اتانول حساسیتی کم گزارش شده است. به‌طور تکرارپذیری زمان پاسخ و بازیابی، به ترتیب حدود ۱۰ و ۵ ثانیه گزارش شد.



شکل ۴-۱۸: حسگری گاز اتانول در غلظت ۲۰۰۰ ppm

چشم‌اندازه آینده

پس از بررسی و مطالعه و انجام کارهای آزمایشگاهی در این پایان‌نامه، جهت تکمیل مطالعات و تحقیقات گسترده‌تر، انجام کارهایی که در این پایان‌نامه میسر نشد، در این بخش به عنوان پیشنهادات ارائه می‌گردد.

✓ بررسی تغییر پارامترهایی نظیر PH، دما و زمان در مرحله‌ی سنتز نانوذرات SnO₂ به روش

هیدروترمال

✓ بررسی ویژگی‌های حسگری گازی نمونه‌ها برای گازهای دیگری همچون دی‌اکسیدکربن،

هیدروژن و مونوکسیدکربن.

✓ کالیبراسیون حسگرهای گازی ساخته شده و بهره‌برداری از آن‌ها به عنوان نانوحسگرهای

تجاری

پیوست‌ها

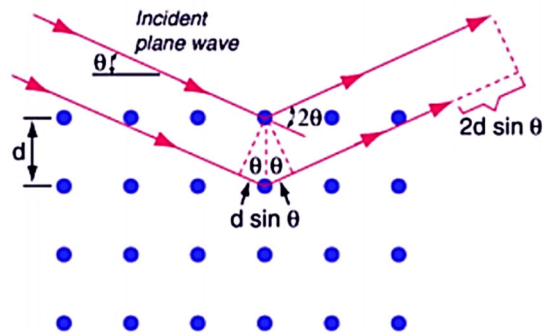
پیوست الف: پراش پرتو ایکس

پراش پرتو ایکس، اولین و هنوز هم یکی از پرکارآمدترین روش‌ها در بررسی خصوصیات بلورها می‌باشد. شکل ۵-۱ نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو X را نشان می‌دهد. دستگاه XRD به‌طور گسترده‌ای در شناسایی ساختار مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. نمونه‌ی آنالیز XRD معمولاً به صورت پوردی و در حدود ۳-۵ گرم می‌باشد. ماده‌ی بلوری به این صورت است که دارای صفحاتی به فاصله d و روی هم می‌باشند. بازتابش پرتو از اتم‌های بلور در لایه‌های مختلف می‌تواند با هم تداخل داشته باشد که در شکل ۵-۲ می‌توان طرحی شماتیک از آن را مشاهده نمود. این تداخل می‌تواند تداخل سازنده و یا تداخل ویرانگر باشد. هنگامی که اشعه پراش یافته و بازتابیده از نمونه‌ی بلوری توسط آشکارساز دریافت می‌گردد، به سیگنال تبدیل شده و در نهایت به صورت یک نمودار گزارش می‌شود. نمودار خروجی فرآیند، الگوی پراش نامیده می‌شود و نمایشگر شدت پرتو بازتابیده بر حسب زاویه 2θ می‌باشد. 2θ در واقع زاویه بین امتداد پرتو تابش و پرتو بازتابش می‌باشد که معمولاً از 10° - 60° درجه گزارش می‌شود. هنگامی که پرتوهای بازتابش با هم تداخل سازنده داشته باشند نمودار در زاویه 2θ دارای قله بیشینه می‌باشد و در سایر زوایا به دلیل تداخل ویرانگر شدت ناچیزی دارد. اطلاعات مهمی که از نمودار پراش ایکس جهت تحلیل نتایج استخراج می‌شود، شامل زاویه‌ی قله‌ی بیشینه، شدت نسبی هر قله و پهنای قله‌ها می‌باشد. پارامترهای مهمی از نانوساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه‌ی آن با کارت‌های استاندارد JCPDS¹) و راستای رشد ترجیحی را یافت. همچنین به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه‌ی بلورک‌ها و ثابت‌های شبکه‌ای ماده‌ی مورد نظر را محاسبه کرد.

¹ Joint Committee of Powder Diffraction Society



شکل ۵-۱: دستگاه پراش پرتو X مدل D8-Advance Bruker



شکل ۵-۲: طرحی شماتیک از یک شبکه بلوری برای

نشان دادن قانون براگ [۳۲]

رابطه‌ی براگ مطابق فرمول زیر است:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

که در آن، عدد صحیح n عدد پراش، λ طول موج پرتوی ایکس ($\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$) برای هدف مسی، d فاصله بین صفحات بلوری (شامل اتم، مولکول یا یون) و θ زاویه بین محور پرتو و صفحه

بلوری (زاویه براگ) است. از قانون براگ در تحلیل داده‌های XRD استفاده می‌شود. همچنین می‌توان

با استفاده از رابطه زیر پارامترهای شبکه a, b, c مربوط به فاز شش‌گوشی را بدست آورد [۳۳]

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$

همچنین اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه (۳-۱) موسوم به فرمول دبای شرر محاسبه می‌شود [۳۴].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

که در این رابطه D اندازه بلورک‌ها بر حسب nm ، $k=0.94$ ثابت شرر، θ زاویه پراش براگ، λ

طول موج پرتو X بر حسب nm و β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان است.

پیوست ب: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) از معروف‌ترین روش‌های میکروسکوپی به شمار می‌رود. مبنای عملکرد این میکروسکوپ، برهم کنش پرتوی الکترونی با ماده است. بمباران نمونه با پرتوی الکترونی سبب می‌شود تا از نمونه الکترون‌ها و فوتون‌هایی خارج و به سمت آشکارسازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می‌شوند [۳۶ و ۳۵]. پرتوهای خروجی از این برهم‌کنش می‌تواند جهت آنالیز مورد استفاده قرار گیرد.

برخلاف میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترون‌های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرما یونی از فیلامان یا رشته‌ی تنگستنی حاصل می‌شود، در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده‌ی تونل‌زنی استفاده می‌شود. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده‌ی تونل‌زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره هرچه بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلاء بسیار بالا نیاز است. الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (مرسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس‌پراکنده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون‌های پس‌پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند. در آماده‌سازی نمونه، مواد نارسانا معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود و

نمونه‌هایی ریز نظیر پودرها باید روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقی‌مانده باشند.

از جمله روش‌های شناسایی که در میکروسکوپ‌های الکترونی استفاده می‌شوند، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) می‌باشد. در سیستم EDS، نمونه به وسیله پرتو الکترونی بمباران می‌شود. در اثر برخورد الکترون‌ها به نمونه، برخی از الکترون‌های اتم از جای خودشان خارج می‌شوند. برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون از ترازهای بالاتر به محل خالی ایجاد شده مهاجرت کرده، جای خالی را پر می‌کند. برای انجام این عمل، الکترون‌های تراز بالاتر که دارای انرژی بیشتری هستند، باید بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی تراز جدید رسیده، پایدار شوند که در این حالت، انرژی به صورت پرتو X منتشر می‌شود. از طرفی، اتم‌های هر عنصر در حین انتقال از تراز به تراز دیگر، پرتو X با مقدار انرژی منحصر به فرد از خودشان ساطع می‌کنند. بنابراین با اندازه‌گیری مقدار انرژی پرتو X آزاد شده در حین بمباران الکترونی یک نمونه، می‌توان نوع اتم موجود در آن را مشخص نمود که نتایج آن به صورت یک طیف EDS نشان داده می‌شود.

در این پایان‌نامه، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی اثرمیدانی (FESEM) مدل (MIRA3TESCAN-XMU) موجود در مرکز پژوهش متالوژی رازی استفاده شد.



شکل ۳-۵: دستگاه FESEM مدل (MIRA3TESCAN-XMU)

پیوست ج: طیف‌نگاری UV-Visible

مطالعه برهمکنش تابش الکترومغناطیسی با ماده طیف‌سنجی (اسپکتروسکوپی) نامیده می‌شود. میدان الکتریکی مربوط به تابش الکترومغناطیسی باعث به وجود آمدن پدیده‌هایی مانند عبور، بازتاب، شکست و جذب در هنگام برهمکنش با ماده می‌شود.

تقریباً تمامی الکترون‌های موجود در اتم‌ها، یون‌ها و مولکول‌ها در دمای اتاق، در پایدارترین تراز انرژی خود هستند و اصطلاحاً گفته می‌شود که ماده در حالت پایه قرار دارد. اگر به هر نحوی (گرمایی، نوری، الکتریکی و واکنش شیمیایی) الکترون‌های ماده برانگیخته شوند، به ترازهای انرژی بالاتر خواهند رفت و در این حالت‌ها اصطلاحاً گفته می‌شود که ماده در حالت برانگیخته قرار دارد. گاهی اوقات انرژی وارد شده در حدی است که باعث جدا شدن الکترون از ماده و یونش می‌شود [۳۷]. در این پایان‌نامه از دستگاه طیف سنج مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800) برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها استفاده گردید.



شکل ۵-۴: دستگاه طیف‌نگاری نوری مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800)

این دستگاه شامل دو جایگاه است که اولی برای نمونه لایه‌نشانی شده و دیگری زیرلایه می‌باشد. این دستگاه در گستره طول موجی $1100-300$ nm درصد عبور، بازتاب و میزان جذب نمونه را می‌دهد. با استفاده از این داده‌ها می‌توان برخی ویژگی‌های نوری ماده از جمله ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و گاف نواری نمونه‌ها را بدست آورد.

ضریب جذب (α) از لایه‌ها را می‌توان با استفاده از قانون بیر-لمبرت محاسبه کرد:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d}$$

که در این رابطه A جذب اپتیکی، α ضریب جذب و d ضخامت لایه‌ها بر حسب cm است.

هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری بیشتر یا برابر با آن باشد، فوتون‌ها جذب

می‌شوند و الکترون‌ها به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته می‌شوند. رابطه ضریب جذب (α) با

گاف نواری E_g ماده طبق رابطه زیر می‌باشد:

$$(\alpha h\nu) = A_n (h\nu - E_g)^n$$

در این رابطه A_n عددی ثابت و E_g انرژی گاف نواری نوری است. برای گذار مستقیم مجاز

ضریب n برابر 0.5 و برای گذار غیر مستقیم مجاز برابر 2 می‌باشد. مقدار E_g مربوط به گذار با گاف

نواری مستقیم می‌تواند توسط $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ با استفاده از فرمول زیر محاسبه شود:

$$(\alpha h\nu)^2 = A_n (h\nu - E_g) \quad A:\text{cte}$$

مقدار گاف نواری با استفاده از برون‌یابی نمودار در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی بدست

می‌آید.

مراجع

- [۱]. آزاد س، (۱۳۹۵)، پایان‌نامه دکتری: "طراحی و ساخت حسگرهای گازی بر اساس نانوساختارهای نیم‌رسانا"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج.
- [2]. Viet P.V., Thi C.M. and Hieu L.V., (2016) "The high photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles synthesized by hydrothermal method" **J. of Nanomaterials.**, **23**, **10**, pp 1-8.
- [3]. Huang Y. W., Wu C. H. and Aronstam R. S., (2010) "Toxicity of transition metal oxide nanoparticles: recent insights from in vitro studies" **J. Of Materials.**, **3**, **10**, pp 4842-4859.
- [۴]. غلامعلی قمشه‌زاده پ، ساقی ا، (۱۳۹۴) "فناوری نانو" جلد اول، چاپ اول، آنلایین، تهران، ص ۱۰
- [5]. Sajanlal P.R., Sreepasad T.S., Samal A.K. and Pradeep T., (2011) "Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions" **J. Of Nano reviews.**, **2**, **1**, pp 5883.
- [6]. Hedayatnasab Z., Abnisa F. and Daud W.M.A.W., (2017) "Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application" **J. Of Materials & Design.**, **123**, **2**, pp 174-196.
- [7]. Mukae K., Tsud, K. and Nagasawa I., (1977) "Non-ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxide-Co₃O₄ ceramics" **J. Of Applied Physics.**, **16**, **8**, pp 1361.
- [8]. Coradin T., Ba, S. and Livage J., (2004) "Gelatin/silicate interactions: from nanoparticles to composite gels" **J. Of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.**, **35**, **1**, pp 53-58.
- [9]. Axelbaum R.L., (2000) "Synthesis of stable metal and non-oxide ceramic nanoparticles in sodium/halide flames" **J. Of Powder metallurgy.**, **43**, **4**, pp 323-326.

- [10]. Karnik R., Gu F., Basto P., Cannizzaro C., Dean L., Kyei-Manu W., Langer R. and Farokhzad O.C., (2008) “Microfluidic platform for controlled synthesis of polymeric nanoparticles” **J. Of Nano letters.**, **8, 9**, pp **2906-2912**.
- [11]. Djerdj I., Arçon D., Jagličić Z. and Niederberger M., (2008) “Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: short review and doped titanium dioxide as case study for the preparation of transition metal-doped oxide nanoparticles” **J. Of Solid State Chemistry.**, **181, 7**, pp **1571-1581**.
- [12]. Raghunath A. and Perumal E., (2017) “Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future” **J. Of antimicrobial agents.**, **49, 2**, pp **137-152**.
- [13]. Gangwar J., Gupta B.K. and Srivastava A.K., (2016) “Prospects of Emerging Engineered Oxide Nanomaterials and their Applications” **J. Of Defence Science .**, **66, 4**, pp **323-340**.
- [14]. Viet, P.V., Thi, C.M. and Hieu, L.V., (2016). “The high photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles synthesized by hydrothermal method” **J of Nanomaterials.**
- [15]. Gordon, W.O., (2006). “Metal Oxide Nanoparticles: Optical Properties and Interaction with Chemical Warfare Agent Simulants” **(Doctoral dissertation)**.
- [16]. Kantam, M.L., Manorama, S.V., Basak, P., Chintareddy, V.R. and Bhargava, S.K., (2012)., “Nanoscale oxides in catalysis” **J. of Nanoscale Materials.**, pp. **129-164**.
- [17]. Sōmiya, S. and Roy, R., (2000)., “Hydrothermal synthesis of fine oxide powders”. **Bulletin of Materials Science**, **23,6**, pp.**453-460**.
- [18]. Byrappa, K. and Adschiri, T., (2007)., “Hydrothermal technology for nanotechnology”. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, **53,2**, pp.**117-166**.
- [19]. McGrath, M.J., Scanail, C.N. and Nafus, D., (2014). “Sensor Technologies: Healthcare, Wellness and Environmental Applications”. **Apress**.
- [20]. Awang, Z., (2014). “Gas sensors: a review”. **Sens. Transducers**, **168**, pp.**61-75**.

[21]. Fine, G.F., Cavanagh, L.M., Afonja, A. and Binions, R., (2010)., “Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring”. **Sensors**, *10*,6, pp.5469-5502.

[22]. Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siriwong, C., Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A. and Phanichphant, S., (2011). “Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases”. **Sensors and Actuators B: Chemical**, *160*,1, pp.580-591.

[23]. Gómez-Pozos, H., González-Vidal, J.L., Torres, G.A., Olvera, M.D.L.L. and Castañeda, L., (2013.) “Physical characterization and effect of effective surface area on the sensing properties of tin dioxide thin solid films in a propane atmosphere”. **Sensors**, *14*,1, pp.403-415.

[۲۴]. برزگر م، (۱۳۹۰)، پایان‌نامه ارشد: "مقایسه‌ی عملکرد حسگرهای گازی نانوساختار و حسگرهای لایه نازک اکسید فلزی"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[25]. Choi, J.K., Hwang, I.S., Kim, S.J., Park, J.S., Park, S.S., Jeong, U., Kang, Y.C. and Lee, J.H., (2010). “Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO₂ hollow nanofibers”. **Sensors and Actuators B: Chemical**, *150*,1, pp.191-199.

[26]. L.-L. Sui, X.-F. Zhang, X. Cheng, P. Wang, Y.-M. Xu, S. Gao, H. Zhao, L.-H. Huo, (2017) “Au-loaded hierarchical MoO₃ hollow spheres with enhanced gas sensing performance for the detection of BTX (benzene, toluene and xylene) and the sensing mechanism”, **ACS Applied Materials & Interfaces**.

[27]. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, (2010) “Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors”, **Sensors**, *10*, pp. 2088-2106.

[28]. Y. Liu, S. Yang, Y. Lu, N.y.V. Podval'naya, W. Chen, G.S. Zakharova, (2015) “Hydrothermal synthesis of h-MoO₃ microrods and their gas sensing properties to ethanol”, **Applied Surface Science**, *359*, pp. 114-119.

[29]. Tan, L., Wang, L. and Wang, Y., (2011). “Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanostructures with different morphologies and their optical properties”. **J. of Nanomaterials**, p.23.

[30]. Chiu, H.C. and Yeh, C.S., (2007). "Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles and their gas-sensing of alcohol". **J. of Physical Chemistry C**, **111**,**20**, pp.7256-7259.

[31]. Sun, P., Cao, Y., Liu, J., Sun, Y., Ma, J. and Lu, G., (2011). "Dispersive SnO₂ nanosheets: hydrothermal synthesis and gas-sensing properties". **Sensors and Actuators B: Chemical**, **156**,**2**, pp.779-783.

[32]. Reichwein, E. and Burgess, B., (2014)., "X-Ray Diffraction".

[33]. Jittiarporn, P., Sikong, L., Kooptarnond, K. and Taweepreda, W., (2014)., " Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO₃. **Ceramics International**, **40**,**8**, pp.13487-13495.

[34]. Khalate, S.A., Kate, R.S., Pathan, H.M. and Deokate, R.J., (2017)., "Structural and electrochemical properties of spray deposited molybdenum trioxide (α -MoO₃) thin films". **J. of Solid State Electrochemistry**, pp.1-10.

[۳۵]. م. کرباسی، (۱۳۸۸) "میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو"، چاپ اول، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان.

[۳۶]. پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی، ع. ذوالفقاری، (۱۳۸۹) "اصول و کاربرد میکروسکوپ-های الکترونی و روش-های نوین آنالیز - ابزار شناسایی دنیای نانو" ویرایش دوم، چاپ دوم، دانشگاه علم و صنعت ایران...

[24]. D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, (2017) "Principles of instrumental analysis", Cengage learning.

Abstract

In this study cost-effective and mass productive method of hydrothermal was used to synthesize SnO₂ nano-particles with an average particle size of 10 nm in which Tin Chloride pentahydrate (SnCl₄.5H₂O) and NH₃.H₂O were used as a precursor and enhancer of solution PH respectively. The initial solution was prepared by PH 9 which was heated up to 180°C for 24 h. Structural characterization of SnO₂ nanostructure has been done by employing of X-ray powder diffraction (XRD), UV-Visible and Field Emission Scanning Microscope (FESEM) techniques. FESEM analyzes show that SnO₂ nanoparticles are formed more or less uniform in shape and size. Their shape looks nearly spherical with the diameters about 7-11 nm. Synthesized SnO₂ nanoparticles promised good quality for gas sensing application. Nano gas sensors were designed for industrial applications using and their gas sensing characterization for liquid gas (LPG) and ethanol were investigated using gas sensor testing system (GST). The response of nano-SnO₂-based gas sensors to the lowest ethanol concentration of about 90 ppm was detected. It should be mentioned that response and recovery times were as quick as about 5-10s which is the topic result of this project.

Keywords-component; hydrothermal; gas sensor; SnO₂ nano particles ; ethanol sensing



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

**Design and construction of gas sensors based on Tin oxide
nanostructures using industrial applications**

By :Neda Fallah

Supervisor:

Dr. Hamid Haratizadeh

January 2018