





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

رساله دکتری حالت جامد

بهبود انتخاب گری و حساسیت نانوحسگرهای گازی بر پایه اکسید های فلزی

و نانوکامپوزیت های پلیمری برای گازهای خطرناک مانند CH_4 و H_2S

نگارنده : سالار پور تیمور

استاد راهنما

دکتر حمید هراتی زاده

استاد مشاور

دکتر محمد اسماعیل عظیم عراقی

شهریور ۱۳۹۷



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

شماره:
تاریخ:
ویرایش:

فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)
(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود آقای سالار پور تیمور دانشجوی دکتری رشته فیزیک به شماره دانشجویی ۹۲۱۶۹۳۵ ورودی . ماه ۷ سال ۹۲ در تاریخ ۹۷/۰۶/۲۱ از رساله نظری / عملی خود با عنوان: بهبود انتخاب گری و حساسیت نانوحسگرهای گازی بر پایه اکسید های فلزی و نانوکامپوزیت های پلیمری برای گازهای خطرناک مانند CH_4 و H_2S دفاع و با اخذ نمره ۱۹.۴۲ به درجه : عالی نائل گردید.

<input type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	<input checked="" type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱	دکتر حمید هرائی زاده	استاد راهنما	استاد	
۲	دکتر محمد عظیم عراقی	مشاور	استاد	
۳	دکتر مرتضی ایزدی فرد	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
۴	دکتر محمد رضا فدوی اسم	استاد مدعو خارجی	دانشیار	
۵	دکتر مهدی قهاری	استاد مدعو خارجی	دانشیار	
۶	دکتر سمیه مهربابیان	سرپرست (نماینده) تحصیلات تکمیلی دانشکده	استادیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی آقای سالار پور تیمور بعمل آید.

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: مع

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تقدیم به

همسرم

تشکر و قدردانی

سپاس و حمد بی کران خداوند بزرگ را که حمد و ثناها به او باز می گردد.
وظیفه خود می دانم که از راهنمایی های ارزشمند استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده
تشکر و قدردانی نمایم.

از تمامی عزیزانی که راهگشای این پروژه بوده اند به ویژه دکتر محمود کاظم زاد و دکتر محمد
اسمعیل عظیم عراقی تشکر و قدردانی می نمایم. بحث، ایده ها و نظرات شما کاملا ارزشمند بوده
است.

از دانشجویان تحصیلات تکمیلی، تکنسین های پژوهشی، همکاران و بسیاری از دانشجویانی که به این
پژوهش کمک کردند، تشکر می کنم. من از همه شما بسیار سپاسگزارم.

من مخصوصا دوست دارم از خانواده ام به خاطر عشق، حمایت و تشویق مداوم که در طول سالها
دریافت کرده ام، تشکر کنم. بدون شک نمی توانستم این را بدون شما انجام دهم.

همچنین می خواهم از دوستان خوبم، آقای جواد محمدیان و همسر محترمشان که در این سال ها
بسیار به من لطف داشتند، تشکر کنم. عشق و خنده های شما الهام بخش من بوده است.

همچنین از دوستانم بسیار سپاسگزارم، نام همه ی آنها را نمیتوان در اینجا ذکر کرد، اما می خواهم
اذعان کنم و از کمک و شفافیت آنها در تحقیق سپاسگزارم.

سرانجام، از همسر عزیزم به خاطر عشق، صبر، لبخند ها و کمک هایش قدردانی می کنم. حس بودنت
قشنگترین حس دنیاست.

تعهد نامه

اینجانب سالار پور تیمور دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده رساله بهبود انتخاب گری و حساسیت نانوحسگرهای گازی بر پایه اکسید های فلزی و نانوکامپوزیت های پلیمری برای گازهای خطرناک مانند H_2S و CH_4 تحت راهنمایی دکتر حمید هراتی زاده متعهد می شوم.

- تحقیقات در این رساله 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 رساله 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 صنعتی شاهرود می باشد 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 رساله رعایت می گردد.
- 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 صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

چکیده

معرفی و تحقیق در زمینه حسگرهای گازی در محیط ما فرایندی است که از چندین سال پیش آغاز شده است. با این حال، اگرچه این فرآیند در طول سالها نسبتا کند بوده، علاقه به حسگرهای گازی به دلیل افزایش آگاهی از محیط زیست پیرامون افزایش یافته است. نیاز به تشخیص گازهای خطرناک در اطراف ما بیشتر و بیشتر مهم گشته، همانطور که سطح فناوری در جهان رو به افزایش است.

این پژوهش متمرکز به ساخت و بهبود حساسیت و انتخاب گری حسگر گازی برای تشخیص گاز خطرناک سولفید هیدروژن است. در این چارچوب، ما توجه ویژه ای به طراحی مواد نانوکامپوزیت پلیمری و اندازه گیری های الکتریکی AC قطعه حسگری (مانند ظرفیت و عامل اتلاف) در معرض گاز به جای اندازه گیری مقاومت اختصاص داده ایم.

در این پژوهش، دو نوع نانوکامپوزیت پلیمری بر مبنای ماده آلی برم آلومینیوم فتالوسیانین به عنوان ماده حسگری به صورت PPy/BrAlPc و PANi/BrAlPc جهت تشخیص گاز سولفید هیدروژن سنتز شد. بررسی عملکرد قطعه حسگری نانوکامپوزیتی PPy/BrAlPc، با نظارت بر تغییرات ظرفیت در فرکانس ۱ کیلوهرتز، پاسخ سریع و پایداری خوب را در ۲ ماه اول به ۱۰۰ppm گاز سولفید هیدروژن منجر می شود. تنها ۶۱ و ۲۸ درصد از حساسیت اولیه به ترتیب پس از ۲ و ۴ ماه تولید می شود که نشان دهنده عدم ثبات قطعه حسگری نانو کامپوزیتی بر پایه PPy/BrAlPc در درازمدت است.

عملکرد نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc با ساخت ۸ قطعه حسگری با الکتروده های شانه ای متفاوت جهت تشخیص گاز سولفید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. تلاش زیادی برای بهینه سازی طراحی (الکتروده های شانه ای) و پارامترهای اندازه گیری (مانند ظرفیت و عامل اتلاف) برای حسگر در هنگام تشخیص غلظت های مختلف صرف شد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که میزان حساسیت نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc جهت تشخیص گاز سولفید هیدروژن در غلظت های مختلف

به شدت به فرکانس اعمالی و شکل الکتروود های شانه ای وابسته است. بهترین عملکرد جهت تشخیص گاز سولفید هیدروژن در غلظت های مختلف برای الکتروود های شانه ای به شکل مارپیچی در فرکانس ۱kHz بدست آمد. همچنین این قطعه حسگری انتخابگری خوبی نسبت به تشخیص گاز سولفید هیدروژن در بین گازهای متان، اتانول و استون دارد.

کلید واژه ها: نانوکامپوزیت، حسگر خازنی، فتالوسیانین، پلیمر رسانا

لیست مقالات مستخرج از رساله

1. Pourteimoor, S., & Haratizadeh, H. (2017). Performance of a fabricated nanocomposite-based capacitive gas sensor at room temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(24), 18529-18534.
2. Pourteimoor, S., Haratizadeh, H., Araghi, M. E. A., & Ghezellou, M. (2018). Novel nanostructures of bromoaluminum phthalocyanine grown by physical vapor phase transport. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-9. DOI: 10.1007/s10854-018-9691-y

فهرست مطالب

فصل ۱ مقدمه	۱
۱-۱ پیشگفتار	۲
۱-۲ طراحی مواد برای حسگرهای گازی	۶
۱-۳ روش های مورد استفاده در حسگری های گازی معایب و مزایا	۷
فصل ۲ حسگر خازنی و طراحی مواد	۱۱
۲-۱ حسگرهای گازی بر پایه تغییر ظرفیت	۱۲
۲-۱-۱ چرا حسگر های خازنی؟	۱۳
۲-۱-۲ اصول اولیه طراحی حسگرهای گازی نوع خازنی	۱۴
۲-۲ مواد انتخابی جهت ساخت قطعه حسگری	۱۷
۲-۲-۱ نیم رسانای آلی فتالوسیانین	۲۰
۲-۲-۲ پلی پیروول و پلی آنیلین	۲۲
فصل ۳ مروری بر تحقیقات انجام شده	۲۵
۳-۱ مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه حسگرهای گازی	۲۶
فصل ۴ سنتز و روش اندازه گیری داده ها	۵۱
۴-۱ سنتز نانوکامپوزیت بر پایه فتالوسیانین و پیروول	۵۲
۴-۱-۱ روش سنتز	۵۲
۴-۲ سنتز نانوکامپوزیت بر پایه فتالوسیانین و آنیلین	۵۴
۴-۲-۱ روش سنتز	۵۴
۴-۳ سنتز نانوساختارهای BRALPC	۵۶
۴-۴ نحوه تهیه الکترودها	۵۹

فصل ۵ نتایج و تحلیل داده ها ۶۳

- ۱-۵ نانو کامپوزیت پیروول-برموآلومینیوم فتالوسیانین (PPY/BRALPC) ۶۴
- ۲-۵ پاسخ نانو کامپوزیت پیروول-برموآلومینیوم فتالوسیانین (PPY/BRALPC) به گاز H₂S ۶۵
- ۳-۵ نانو ساختارهای برموآلومینیوم فتالوسیانین (BRALPC) ۶۸
- ۱-۳-۵ طیف سنجی جذب UV-Visible ۷۱
- ۴-۵ پاسخ حسگری نانو ساختار BRALPC به ۱۵۰ PPM گاز سولفید هیدروژن ۷۳
- ۵-۵ نانو کامپوزیت برموآلومینیوم فتالوسیانین و آنیلین (PANI/BRALPC) ۷۵
- ۱-۵-۵ آنالیز FTIR و FESEM پودر تهیه شده ۷۵
- ۲-۵-۵ آنالیز حسگری نانو کامپوزیت PANi/BrAlPC ۷۶
- ۱-۲-۵-۵ پاسخ قطعه A1 و A2 به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف ۷۷
- ۲-۲-۵-۵ پاسخ قطعه B1 و B2 به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف ۸۳
- ۳-۲-۵-۵ پاسخ قطعه C1 و C2 به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف ۹۰
- ۴-۲-۵-۵ پاسخ قطعه D1 و D2 به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف ۹۷
- ۵-۲-۵-۵ مقایسه حساسیت نسبی حسگرهای خازنی ساخته شده به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف ۱۰۵
- ۶-۲-۵-۵ تکرار پذیری حسگرهای انتخاب شده بعد از یک ماه ۱۰۸
- ۷-۲-۵-۵ گزینش گری حسگرهای انتخاب شده ۱۱۴
- ۶-۵ بحث و نتیجه گیری ۱۱۶

پیوست ۱۲۶

منابع ۱۲۸

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) تصویر طرح واره از تقسیم بندی حسگرها ۵
- شکل (۲-۱) تصویر طرح واره ای از یک نمونه حسگر خازنی. جذب آنالیت منجر به تغییر ظرفیت می گردد. ۹
- شکل (۱-۲) قطعه حسگر خازنی با الکترودهای شانه ای. الف) نمای عرضی، ب) نمای بالا ۱۵
- شکل (۲-۲) قطعه حسگر خازنی از نوع ساندویچی. لایه دی الکتریک بین دو الکتروده قرار می گیرد. ۱۵
- شکل (۳-۲) تبدیل خازن با الکترودهای موازی به خازنی با الکترودهای صفحه باز (شانه ای). ناحیه سایه ماده دی الکتریک را نمایش می دهد. ۱۶
- شکل (۴-۲) مراحل مختلف پژوهش و توسعه حسگر گازی. پایه ای بودن طراحی مواد کلید اساسی در ساخت حسگر گازی است. ۱۸
- شکل (۵-۲) مولکول فتالوسیانین. شکل سمت راست نوع غیر فلزی و شکل سمت چپ نوع فلزی فتالوسیانین را نشان می دهد. ۲۱
- شکل (۶-۲) واکنش پلیمریزه شدن پیرول و آنیلین ۲۲
- شکل (۱-۳) نمای عرضی حسگر بر مبنای اندازه گیری AC [۳۶] ۲۶
- شکل (۲-۳) تغییرات نسبی راکتانس با فرکانس برای گاز متانول [۳۶] ۲۷
- شکل (۳-۳) تغییرات ظرفیت بر حسب زمان برای سه گاز مختلف با غلظت ۱۰۰ ppm در دمای ۲۱°C در فرکانس ۴۰۰ MHz ۲۷
- [۳۶] ۲۷
- شکل (۴-۳) تغییرات عامل اتلاف برای سه گاز آلی در فرکانس های مختلف [۳۶] ۲۸
- شکل (۵-۳) طرح الکترودهای مارپیچی، الکترودها دارای ضخامت ۰,۰۳۵ میلی متر، عرض ۰,۳ میلی متر، فاصله ۰,۱۴ میلی متر و طول ۲۵ میلی متر هستند. ۲۹
- شکل (۶-۳) تغییرات ظرفیت و رسانندگی AC قطعه حسگری برای ۱۰۰ ppm از گازهای مختلف آلی ۳۰
- شکل (۷-۳) تغییرات عامل اتلاف در فرکانس های بین ۶۰۰ تا ۷۰۰ مگا هرتز برای گاز های مختلف آلی در غلظت های ppm ۱۰۰ و ۲۰۰ [۳۶] ۳۱
- شکل (۸-۳) تصویر طرح واره از حسگر خازنی ساخته شده جهت تشخیص گاز CO₂ [۳۴] ۳۲
- شکل (۹-۳) تغییرات ظرفیت به صورت تابعی از غلظت گاز دی اکسید کربن [۳۴] ۳۲
- شکل (۱۰-۳) تغییرات ظرفیت در دماهای ۶۰، ۷۰ و ۸۰ برای غلظت های مختلف گاز CO₂ [۳۴] ۳۳
- شکل (۱۱-۳) تصویر طرح واره از قطعه حسگری ساندویچی [۴۶] ۳۴
- شکل (۱۲-۳) تغییرات ظرفیت قطعه ساخته شده برای تیتانات باریوم، اکسید سرب و کامپوزیت ___ در هنگام اعمال ۲ درصد گاز CO₂ [۴۶] ۳۴

- شکل (۳-۱۳) وابستگی فرکانسی حساسیت قطعه کامپوزیتی $PbO-BaTiO_3$ تحت اعمال ۲ درصد گاز CO_2 [۴۶]..... ۳۵
- شکل (۳-۱۴) وابستگی دمایی حساسیت کامپوزیت $PbO-BaTiO_3$ به اعمال ۲ درصد گاز CO_2 [۴۶]..... ۳۶
- شکل (۳-۱۵) وابستگی زمانی ظرفیت، مقاومت و امپدانس قطعه کامپوزیتی $CuO-BaTiO_3$ به اعمال دو درصد گاز CO_2 [۴۷] ۳۶
- شکل (۳-۱۶) حساسیت قطعه کامپوزیتی $CuO-BaTiO_3$ به اعمال دو درصد از گازهای مختلف [۴۷]..... ۳۷
- شکل (۳-۱۷) حساسیت قطعه کامپوزیتی $CuO-BaTiO_3$ به اعمال ۲ درصد گاز CO_2 در دماهای مختلف [۴۷]..... ۳۸
- شکل (۳-۱۸) وابستگی فرکانسی حساسیت، زمان پاسخ و برگشت پذیری کامپوزیت $CoO-In_2O_3$ به ۱۰۰ ppm ۳۹
- گاز NO [۵۱]..... ۳۹
- شکل (۳-۱۹) وابستگی دمایی حساسیت، زمان پاسخ و برگشت پذیری کامپوزیت $CoO-In_2O_3$ به ۱۰۰ ppm ۳۹
- گاز NO [۵۱]..... ۳۹
- شکل (۳-۲۰) حساسیت، زمان پاسخ و برگشت پذیری کامپوزیت $CoO-In_2O_3$ به ۱۰۰ ppm گاز NO به صورت تابعی از درصد مولی In_2O_3 [۵۱]..... ۴۰
- شکل (۳-۲۱) حساسیت حسگر خازنی کامپوزیت $CoO-In_2O_3$ به چنیدن گاز با غلظت‌های مختلف [۵۱]..... ۴۱
- شکل (۳-۲۲) تغییرات حساسیت و همچنین ظرفیت حسگر کامپوزیتی $CoO-In_2O_3$ طی مدت ۳۰۰ ساعت [۵۱]..... ۴۱
- شکل (۳-۲۳) حسگر خازنی از نوع الکتروود شانه ای با لایه سیلیکات اصلاح شده جهت حسگری گاز SO_2 [۵۴]..... ۴۲
- شکل (۳-۲۴) پاسخ حسگر خازنی ساخته شده با الکتروود های شانه ای بر مبنای ماده سیلیکات اصلاح شده به ۵۰۰ ppm گاز SO_2 [۵۴]..... ۴۳
- شکل (۳-۲۵) تغییرات ظرفیت حسگر بر حسب زمان نسبت به غلظت‌های مختلف گاز SO_2 . نسبت دو گروه آمین به کار رفته ۳۰:۷۰ بوده است. [۵۴]..... ۴۳
- شکل (۳-۲۶) تغییرات ظرفیت حسگر با قرار گرفتن در معرض گاز های مختلف [۵۴]..... ۴۴
- شکل (۳-۲۷) پاسخ حسگر خازنی با الکتروود های شانه ای به ترکیبات آلی فرار بر اساس دو ماده پلیمری مختلف. الف) POMS، ب) PDMS [۵۵]..... ۴۵
- شکل (۳-۲۸) حساسیت حسگر بر پایه چارچوب فلز-آلی به گاز H_2S در غلظت‌های مختلف. الف) ۱-۱۰۰ ppm، ب) ۱۰۰۰-ppb ۴۶
- شکل (۳-۲۹) پایداری حسگر خازنی بر حسب زمان، الف) چارچوب فلز-آلی $fum-fcu-MOF$ ، ب) $ZIF-8$ و $Cu(bdc).xH_2O$ [۲۷]..... ۴۶
- شکل (۳-۳۰) بررسی انتخاب گری حسگر به گاز H_2S نسبت به ۱۰ ppm از گاز های مختلف [۲۷]..... ۴۷
- شکل (۳-۳۱) چیدمان به کار رفته جهت آنالیز حسگری با نانولوله های کربنی [۵۶]..... ۴۷
- شکل (۳-۳۲) پاسخ حسگر نانولوله کربنی نسبت به غلظت‌های مختلف گاز های الف) فرمیک اسید..... ۴۸

- و ب) آمونیاک [۵۶]..... ۴۸.....
- شکل (۳-۳) تصویر طرح واره قطعه حسگری بر پایه نانو سیم های SiC بر روی سیلیسیوم نانو متخلخل [۵۷]..... ۴۸.....
- شکل (۳-۳) تغییرات ظرفیت به صورت تابعی از مقدار رطوبت در سه فرکانس مختلف در دمای اتاق [۵۷]..... ۴۹.....
- شکل (۳-۳) پاسخ حسگر را به تغییرات رطوبت از ۱۱٪ به ۹۵٪ درصد در فرکانس ۱۰۰Hz..... ۴۹.....
- در چهار چرخه مختلف [۵۷]..... ۴۹.....
- شکل (۳-۳) پاسخ قطعه حسگری بر پایه نانو سیم های SiC بر روی سیلیسیوم نانو متخلخل..... ۵۰.....
- در دوره های مختلف [۵۷]..... ۵۰.....
- شکل (۴-۱) تصویر FESEM از لایه نانوکامپوزیتی لایه نشانی شده به روش EB-PVD، (a) مقیاس ۵۰۰nm، (b) مقیاس ۲۰۰nm، (c) توزیع اندازه دانه ها..... ۵۳.....
- شکل (۴-۲) تصویر طرح واره ای از قطعه آماده شده..... ۵۳.....
- شکل (۴-۳) سنتز نانوکامپوزیت فتالوسیانین و آنیلین در حمام آب یخ در حضور CTAB..... ۵۵.....
- شکل (۴-۴) تصویر FTIR از نمونه پودری PANi، BrAlPc و نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc..... ۵۵.....
- شکل (۴-۵) تصویر FESEM از نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc با بزرگنمایی های مختلف..... ۵۶.....
- شکل (۴-۶) دستگاه رسوب بخار شیمیایی ریلی RS-CVD..... ۵۷.....
- شکل (۴-۷) تصویر طرح واره از سنتز نانو ساختارهای BrAlPc به روش رسوب فیزیکی فاز بخار..... ۵۷.....
- شکل (۴-۸) تصویر FESEM از BrAlPc رشد داده شده در فواصل مختلف، (a) ۱۴cm، (b) ۱۶cm. توزیع اندازه قطرهای متناظر با هر فاصله نیز در سمت راست هر تصویر گنجانده شده است..... ۵۸.....
- شکل (۴-۹) تصویر FESEM از BrAlPc رشد داده شده در فواصل مختلف، (a) ۱۸cm، (b) ۲۰cm. توزیع اندازه قطرهای متناظر با هر فاصله نیز در سمت راست هر تصویر گنجانده شده است..... ۵۸.....
- شکل (۴-۱۰) تصویر FESEM از BrAlPc رشد داده شده در فواصل مختلف، (a) ۲۲cm، (b) ۲۴cm. توزیع اندازه قطرهای متناظر با هر فاصله نیز در سمت راست هر تصویر گنجانده شده است..... ۵۹.....
- شکل (۴-۱۱) قالب های طراحی شده در نرم افزار اتوکد جهت برش لیزری..... ۵۹.....
- شکل (۴-۱۲) طرح واره ای از چیدمان طراحی شده جهت آنالیز حسگری..... ۶۰.....
- شکل (۴-۱۳) تصویر چیدمان طراحی شده جهت آنالیز های قطعات حسگری خازنی..... ۶۱.....
- شکل (۵-۱) تغییرات ظرفیت و عامل اتلاف قطعه ساخته شده بر حسب فرکانس. تغییرات عامل اتلاف در گوشه تصویر نشان داده شده است..... ۶۴.....
- شکل (۵-۲) پاسخ حسگر نانوکامپوزیتی به ۱۰۰ppm گاز سولفید هیدروژن در دمای اتاق در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz..... ۶۶.....

- شکل (۳-۵) پاسخ حسگر نانوکامپوزیتی به ۱۰۰ ppm گاز سولفید هیدروژن در دمای اتاق طی ۱۲۰ روز ۶۶
- شکل (۴-۵) حساسیت و حساسیت نسبی حسگر خازنی ساخته شده طی مدت ۱۲۰ روز. حساسیت نسبی به عنوان حساسیت نسبت به پاسخ اولیه تعریف شده است. ۶۷
- شکل (۵-۵) تصویر دوربین عکاسی از منبع، زیر لایه و ناحیه رشد BrAIPc ۶۸
- شکل (۶-۵) تغییرات اندازه قطر میانگین نانورادها را به صورت تابعی از فاصله منبع-زیر لایه ۷۱
- شکل (۷-۵) طیف جذبی نانوساختارهای BrAIPc رشد یافته به روش رسوب فیزیکی فاز بخار ۷۲
- شکل (۸-۵) تصویر طرح واره از قطعه حسگری بر پایه نانوساختار BrAIPc ۷۳
- شکل (۹-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف بر پایه نانوساختار BrAIPc به ۱۵۰ ppm گاز سولفید هیدروژن در فرکانس ۱۰ kHz ۷۴
- شکل (۱۰-۵) الکترودهای شانه ای با شکل ها و فواصل مختلف ۷۷
- شکل (۱۱-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱ kHz ۷۸
- شکل (۱۲-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰ kHz ۷۹
- شکل (۱۳-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰ kHz ۸۰
- شکل (۱۴-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰ kHz ۸۱
- شکل (۱۵-۵) مقایسه حساسیت نسبی قطعه‌ی A1 و A2 در فرکانس ها و غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن ۸۲
- شکل (۱۶-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱ kHz ۸۳
- شکل (۱۷-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰ kHz ۸۴
- شکل (۱۸-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰ kHz ۸۵
- شکل (۱۹-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱ kHz ۸۷

شکل (۵-۲۰) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۸۸
شکل (۵-۲۱) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۸۹
شکل (۵-۲۲) مقایسه حساسیت نسبی قطعه‌ی B1 و B2 در فرکانس‌ها و غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن.....	۹۰
شکل (۵-۲۳) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz.....	۹۱
شکل (۵-۲۴) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۹۲
شکل (۵-۲۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۹۳
شکل (۵-۲۶) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz.....	۹۴
شکل (۵-۲۷) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۹۵
شکل (۵-۲۸) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۹۶
شکل (۵-۲۹) مقایسه حساسیت نسبی قطعه‌ی C1 و C2 در فرکانس‌ها و غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن.....	۹۷
شکل (۵-۳۰) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۹۸
شکل (۵-۳۱) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz.....	۹۹
شکل (۵-۳۲) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۱۰۰
شکل (۵-۳۳) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۱۰۱
شکل (۵-۳۴) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz.....	۱۰۲

شکل (۳۵-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz ۱۰۳

شکل (۳۶-۵) مقایسه حساسیت نسبی قطعه‌ی D1 و D2 در فرکانس‌ها و غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن ۱۰۵

شکل (۳۷-۵) مقایسه حساسیت نسبی قطعه‌های A1, B1, C1 و D1 در غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در فرکانس ۱kHz ۱۰۷

شکل (۳۸-۵) مقایسه زمان پاسخ قطعه‌های A1, B1, C1 و D1 در غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در فرکانس ۱kHz ۱۰۷

شکل (۳۹-۵) پاسخ قطعه A1 به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz ۱۰۹

شکل (۴۰-۵) پاسخ قطعه B1 به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz ۱۰۹

شکل (۴۱-۵) پاسخ قطعه C1 به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz ۱۱۰

شکل (۴۲-۵) پاسخ قطعه D1 به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz ۱۱۰

شکل (۴۳-۵) پاسخ حسگرهای خازنی انتخاب شده به ۶۷ppm گاز سولفید هیدروژن بعد از ۳۰ روز در یک چرخه ۱۱۱

شکل (۴۴-۵) پاسخ حسگرهای خازنی انتخاب شده به ۹۰ppm گاز سولفید هیدروژن بعد از ۳۰ روز در یک چرخه ۱۱۲

شکل (۴۵-۵) پاسخ حسگرهای خازنی انتخاب شده به ۱۱۳ppm گاز سولفید هیدروژن بعد از ۳۰ روز در یک چرخه ۱۱۳

شکل (۴۶-۵) مقایسه حساسیت نسبی قطعه‌های A1, B1, C1 و D1 در غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در فرکانس ۱kHz بعد از یک ماه ۱۱۳

شکل (۴۷-۵) حساسیت نسبی حسگرهای خازنی B1 و D1 به گازهای سولفید هیدروژن، استون، اتانول و متان با غلظت‌های معین ۱۱۵

شکل (۴۸-۵) تصویر طرح واره ای نمای عرضی حسگر خازنی که به طور کیفی مکانیزم پاسخ را نشان می‌دهد. جذب مولکول‌های گاز هدف منجر به تغییر در خواص دی الکتریک (نانوکامپوزیت) می‌گردد، در نتیجه یک تغییر قابل اندازه‌گیری در ظرفیت حسگر ایجاد می‌شود. ۱۱۶

شکل (۴۹-۵) واکنش گاز سولفید هیدروژن با نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc ۱۱۸

شکل (۵۰-۵) پاسخ مقاومتی حسگر PANi/BrAlPc به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف ۱۱۹

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) اثرات مختلف گاز سولفید هیدروژن بر بدن انسان در غلظت های مختلف ۳
- جدول (۱-۵) مکان نوار Q برای نانوساختارهای BRALPC ۷۳
- جدول (۲-۵) حسگرهای خازنی نوع تجاری و توسعه یافته ۱۲۳

فصل ۱

مقدمه

۱-۱ پیشگفتار

در حال حاضر، اکثر فرآیندهای صنعتی به طور فزاینده‌ای در گیر استفاده و تولید مواد بسیار خطرناکی، به طور خاص گازهای سمی و قابل اشتعال می‌باشد. ناچاراً، نفوذ این گازها به محیط اطراف رخ خواهد داد که برای محیط زیست، کارگران و انسان‌هایی که نزدیک آن‌ها قرار دارند، خطرناک خواهد بود [۱]. نگرانی آلودگی‌های محیطی از دیرباز نیز مورد توجه بوده است؛ آتش مصرف‌کننده اکسیژن هوا و منبعی برای تولید گاز مونوکسیدکربن است، و در محیطی با تهویه نامناسب (غارها) احتمالاً باعث مرگ انسانهای اولیه می‌شده است. لیکن، اولین تلاشهای ثبت شده برای آشکارسازی و شناسایی گاز، به نیاز مبرم در این خصوص در معادن مرتبط است. در این معادن، منابع قابل ملاحظه‌ای از گازهای قابل احتراق و سمی با کاوش معدن آزاد می‌شود. مسمومیت، انفجار و از دست دادن زندگی پیامدهای این مسئله هستند. به عنوان مثال: مسمومیت گازی و انفجار بوسیله گازهای مختلف موجود در معادن، این مکان‌ها را به محیطی خطرناک برای کار کردن مبدل می‌کند. مخلوطی از گاز دی‌اکسید کربن و نیتروژن در نتیجه فرسایش، در محیط بسته شکل می‌گیرد که منجر به از دست رفتن اکسیژن موجود و خفگی می‌گردد. گاز بسیار قابل اشتعالی چون متان در غلظت‌های بین ۵ تا ۱۵ درصد موجب انفجار می‌گردد و اگر هم انفجاری رخ ندهد در غلظت‌های بالای ۲۵ درصد اکسیژن خون را طی واکنش شیمیایی تبدیل به متاموگلوبین می‌کند و همین امر منجر به فلج مغزی و سیستم قلب می‌شود. گذشته از موارد بالا در صنایع مرتبط با نفت و محصولات پتروشیمی، گاز سولفید هیدروژن محصول فرعی می‌باشد که بسیار سمی و قابل اشتعال (دامنه قابل اشتعال: ۳/۴-۴۶ درصد) است. سنگین تر از هوا بوده، و در پایین فضاهای دارای تهویه ضعیف تجمع می‌کند. اگر چه در ابتدا بوی بسیار بدی (تخم مرغ گندیده) دارد، اما به سرعت حس بویایی را از کار می‌اندازد، بنابراین قربانیان ممکن است از وجود آن آگاه نباشند تا اینکه دیر شود. جدول (۱-۱) اثرات مختلف این گاز را در غلظت‌های مختلف بر بدن انسان نشان می‌دهد. نکته‌ی مهمی که در اینجا می‌توان به آن اشاره کرد این است که مرگ آنی فقط در غلظتی حدود ۰/۱ درصد و در زمان کمتر از دو

دقیقه رخ می دهد. از این رو، حسگر های گازی، در کمک به جلوگیری از مسائلی که در بالا ذکر شد، نقش مهمی در فرآیند های مختلف فناوری مدرن بازی می کنند، بطوریکه کنترل و تشخیص گاز ها را ضروری می سازد [۲-۴]. به مثال زیر دقت کنید.

در هنگامه ی صبح، از خواب بیدار می شوید اما نه با زنگ ساعت بلکه این بار با صدای زنگی که از گوشی تلفن هوشمندتان می آید و به شما هشدار می دهد که در اتاق بچه تازه متولد شده شما، غلظت آلاینده های آلی در سطح بالایی قرار دارد. سریع به سمت اتاق بچه یورش می برید و با مشاهده خواب آرام بچه خیالتان کمی راحت می شود. سپس نگاهی به حسگر فعال در اتاق می اندازید که نه تنها غلظت آلاینده های آلی، مونواکسید کربن، دما و رطوبت را اندازه گیری می کند بلکه داده های حاصل از اندازه گیری را به گوشی تلفن هوشمندتان جهت توجهات ضروری، ارسال می نماید. با بررسی غلظت آلاینده های آلی متوجه می شوید که تا حدودی مقدار آن زیاد است اما نه در اندازه ی هشدار. به کمک گوشی همراه داده های هفته قبل را با داده های جدید مقایسه می کنید و پی می برید که غلظت آلاینده

جدول (۱-۱) اثرات مختلف گاز سولفید هیدروژن بر بدن انسان در غلظت های مختلف

زمان PPM	۰-۲ دقیقه	۲-۱۵ دقیقه	۳۰-۱۵ دقیقه تا یک ساعت	۱-۴ ساعت	۴-۸ ساعت	۸-۴۸ ساعت
کمتر از ۱۰					آغاز سوزش چشم	
۱۰-۵۰		سوزش چشم ها		اختلالات تنفسی		
۵۰-۱۰۰		تحریک چشم ها؛ سرفه	اختلالات تنفسی و سوزش چشم ها	سوزش گلو	اختلالات بزاقی و سرفه شدید	پارگی رگ ها و مرگ
۱۰۰-۳۰۰		از دست دادن حس بویایی	سوزش چشم ها و گلو	سوزش چشم ها و گلو	ترشح درناک اشک و خستگی شدید	پارگی رگ ها و مرگ
۳۰۰-۴۰۰		سوزش چشم ها و از دست دادن حس بویایی	اختلالات تنفسی و سرفه شدید	افزایش سوزش چشم ها و سردرد شدید و سرگیجه	ضعف و سرگیجه و مرگ	مرگ حتمی
۴۰۰-۶۰۰		سرفه و عدم تعادل	اختلالات تنفسی، سوزش شدید چشم	تپش قلب و برخی مواقع مرگ	لرزش شدید بدن و مرگ	
۶۰۰-۱۰۰۰		عدم تعادل و مرگ	مرگ حتمی			
+۱۰۰۰		مرگ آنی				

های آلی بیشتر شده است. در واقع حسگر به علت افزایش ناگهانی غلظت به شما هشدار داده است تا علت را جست و جو کنید. متوجه می شوید که نقاشی جدیدی که تازه با مواد آلی رنگ آمیزی کرده اید عامل این هشدار بوده است. پس تا خشک شدن کامل نقاشی، بچه را موقتا به مکان دیگری انتقال می دهید.

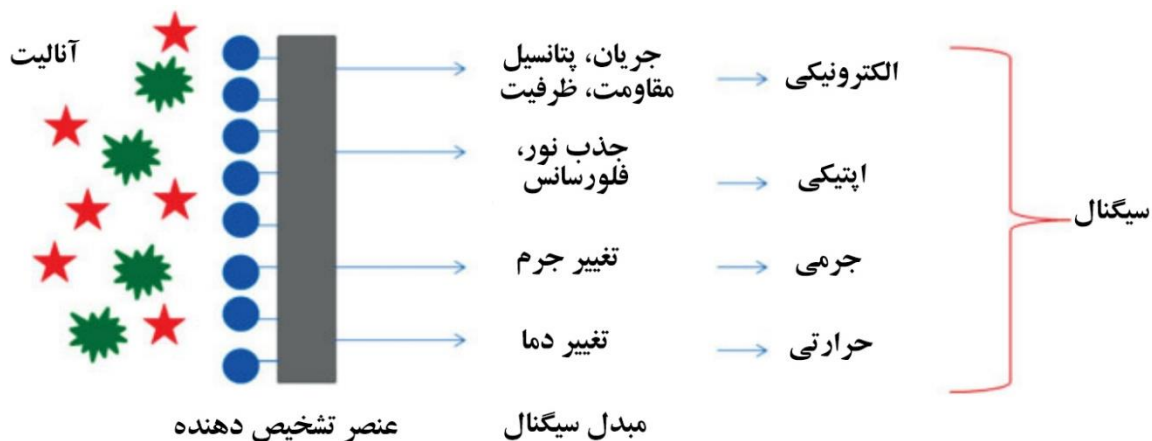
آنچه در بالا اشاره شد شاید یک داستان به نظر بیاید، اما توصیفات، تصویری واقعی از تعبیه حسگر های گازی در خانه را نشان می دهد تا در عین محافظت از ما، محیطی امن و آسوده را به کمک حسگر های فراگیر فراهم کند.

امروزه حسگرها به عنوان ابزار مهم در دسترس هستند و استفاده از آنها برای نظارت بر محیط زیست و صنعت ضروری است؛ این می تواند شامل کنترل کیفیت فرآیند، ایمنی محل کار (کیفیت هوا، نظارت بر آلودگی)، نظارت بر فرایند آنلاین در تولید کالاهای مصرفی مانند محصولات موجود در صنایع غذایی یا محصولات پزشکی و نظارت بر فضاهای عمومی برای آلاینده های شیمیایی مضر یا بیولوژیکی باشد. دستگاه های ایمنی شخصی، یکی دیگر از کاربردهای فعلی حسگر ها هستند. به عنوان مثال، محصولات نظارت بر خانه در زمینه های ایمنی (مونوکسید کربن، آتش سوزی و تشخیص دود) و راحتی (تشخیص سطح رطوبت)، رایج هستند. با این وجود تقاضای شدیدی برای تولید حسگر های حساس، با پاسخ سریع، انتخابگر و مقرون به صرفه وجود دارد. در این زمینه، استفاده از نانو مواد برای ساخت حسگرها یکی از روش های جالب توجه است. چشم انداز بسیار امیدوار کننده این حسگرها به خاطر خواص منحصر به فرد نانو مواد است. با ظهور فناوری نانو، تحقیق در مسیر ایجاد حسگرهایی با قابلیت انتخابگری و حساسیت بالا و کوچک (جهت کاربرد های پرتابل) رو به فزونی است. کوچکی حسگرها می تواند به کاهش مصرف برق، وزن و هزینه منجر شود.

به طور کلی، حسگر یک دستگاه است که سیگنال دریافت می کند و به آن پاسخ می دهد. به عبارت دیگر، حسگر دستگاهی است که یک مقدار فیزیکی را اندازه گیری می کند و آن را به سیگنالی

تبدیل می کند که می تواند توسط یک ناظر یا توسط یک ابزار خوانده شود. حسگرها عموماً شامل یک یا چند عنصر تشخیصی هستند که در تماس با یک مبدل سیگنال می باشند.

حسگرهایی که تغییرات بسیار کوچک را اندازه گیری می کنند، باید حساسیت بسیار بالایی داشته باشند. حسگرها را می توان به حسگرهای الکتروشیمیایی، اپتیکی، جرمی و حرارتی بر اساس مبدل سیگنال تقسیم بندی کرد (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱) تصویر طرح واره از تقسیم بندی حسگرها

در سال های اخیر، با توسعه فناوری نانو، نانو مواد جدیدی ساخته شده که به عنوان عنصر تشخیص دهنده معرفی می شوند [۵]. خواص جدید آنها به تدریج رو به ظهور گذاشته و استفاده از آنها برای ساخت انواع حسگرهای گازی، به یکی از روش های هیجان انگیز مبدل شده است. تلاش های پژوهشی زیادی در زمینه طراحی حسگرهای گازی، قادر به ارائه ویژگی های تحلیلی بهتر از لحاظ حساسیت، انتخابگری، قابلیت اطمینان بالا، سهولت و هزینه های پایین ساخت انجام شده است [۶]. کاربردهای حسگرهای مبتنی بر نانومواد، که شامل علوم مواد، مهندسی مولکولی، شیمی و بیوفناوری هستند، به شدت پیشرفت کرده اند. این گروه از مواد می توانند حساسیت و خاصیت تشخیص آنالیت را بطور قابل توجهی بهبود بخشیده و در تشخیص و نظارت بر محیط، پتانسیل بالایی داشته باشند [۷].

۱-۲ طراحی مواد برای حسگرهای گازی

برای کاربرد های عملی، یک حسگر گازی باید بسیاری از الزامات را که به اهداف، مکان ها و شرایط عملیاتی حسگر بستگی دارد، برآورده کند. در میان الزامات، در درجه اول موارد مربوط به عملکرد حسگر (مثلا حساسیت، انتخابگری و سرعت پاسخ) و موارد مربوط به قابلیت اطمینان (مثلا ثبات و گازهای دخالت کننده) مهم هستند. اینها همه با مواد حسگری مورد استفاده در ارتباط هستند، به طوری که انتخاب و پردازش مواد حسگری (طراحی مواد) اهمیت کلیدی در تحقیق و توسعه حسگرهای گاز دارد [۸]. با وجود اینکه روش های متعددی جهت بهبود حساسیت و انتخاب گری حسگرهای گازی پیشنهاد شده [۹، ۱۰] طراحی مواد پایه ای است برای حسگرهای نوآورانه جدید که منجر به نوآوری-هایی در فن آوری حسگرهای گازی می گردد. به عبارت دیگر نقش مواد بسیار پررنگ تر از سایر روش ها است. البته در این بین نوع سازوکار به کار رفته در زمینه حسگرهای گازی جهت تشخیص آنالیت^۱ می تواند تاثیر گذار باشد. به عنوان مثال: در اواخر دهه ۱۹۸۰ با پیدایش زمینه‌ی دیگری با عنوان "بینی الکترونیکی"^۲ اهمیت حسگرهای گاز و وسعت کاربردهای بالقوه آنها بیش از پیش مشخص شد [۱۱-۱۳]. در این زمینه، هدف تقلید از ساختار بویایی دیگر جانداران است [۱۴]. در سامانه بویایی جانداران از میلیونها حسگر گاز بصورت همزمان برای شناسایی گاز هدف استفاده می گردد. از اینرو، استفاده از آرایه های حسگر گاز به طور وسیعی وارد متون پژوهشی و حتی صنایع مربوط به آشکارسازی و شناسایی گاز گردید [۱۲، ۱۵]. اگرچه فعالیتهای پژوهشی بسیاری در زمینه آرایه های حسگری گاز متمرکز است، هنوز امکانات عملی در این با فاصله زیادی از نیازهای بازار عقب است. این نیازها به سرعت گسترده تر می شوند و کارهای بیشتر نظری و عملی را طلب می کنند.

^۱ Analyte

^۲ Electronic Nose

۳-۱ روش های مورد استفاده در حسگرهای گازی معایب و مزایا

روش های متعددی در آنالیز حسگرهای گازی تاکنون مورد استفاده گرفته است [۱۶]. هر یک از این روش ها بر مبنای ماده مورد استفاده و شیوه طراحی می تواند متغیر باشد. به عنوان مثال استفاده از روش های تغییر مقاومت یا رسانندگی بیشترین مورد استفاده را در مواد گوناگون چون اکسید های فلزی داشته است [۱۷]. با این حال همانطور که اشاره شد مبنای روش مورد استفاده گاهی ممکن است به خاطر بهبود پارامتر های حسگر های گازی (مثل حساسیت، انتخاب گری، زمان پاسخ و برگشت، مصرف انرژی پایین و غیره) دستخوش تغییر شود. شاید یک مقایسه سریع در این زمینه مفید باشد.

اغلب حسگرهای گازی بر پایه اکسید های فلزی که بر مبنای تغییرات مقاومت ساخته شده اند به خاطر کار در دمای بالا، مصرف انرژی بیشتری دارند. در عین حال گاهی مشاهده می شود که این حسگرها از حساسیت و انتخاب گری خوبی برخوردار نیستند. از سویی دیگر خاموش و روشن کردن حسگرهای گازی بر پایه اکسید فلزی به علت کارکرد در دمای بالا موجب رانش در پاسخ حسگر می گردد [۱۸]. برای بهبود این وضعیت مواد مختلفی طراحی شده اند، مانند نانولوله های کربنی^۳، چارچوب های فلز-آلی^۴، پلیمر ها^۵ و نانوکامپوزیت ها^۶ [۱۹-۲۳]. به طور کلی گروه اول در حسگرهای گازی دارای انتخاب گری خوب، زمان پاسخ پایین هستند. با این حال معایبی چون روش های ساخت طاقت فرسا و مشکل، عدم تکرارپذیری و هزینه بالا استفاده از آنها را فعلا محدود کرده است. گروه دوم به تازگی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند چرا که از این مواد در روش های جداسازی گازهای مخلوط استفاده می شود. حسگرهای گازی ساخته شده براساس این مواد دارای حساسیت و انتخاب گری بالا بوده اما در عین حال روش ساخت بسیار طولانی، طاقت فرسا و گاهی هزینه های

^۳ Carbon Nanotubes

^۴ Metal-Organic Framework

^۵ Polymers

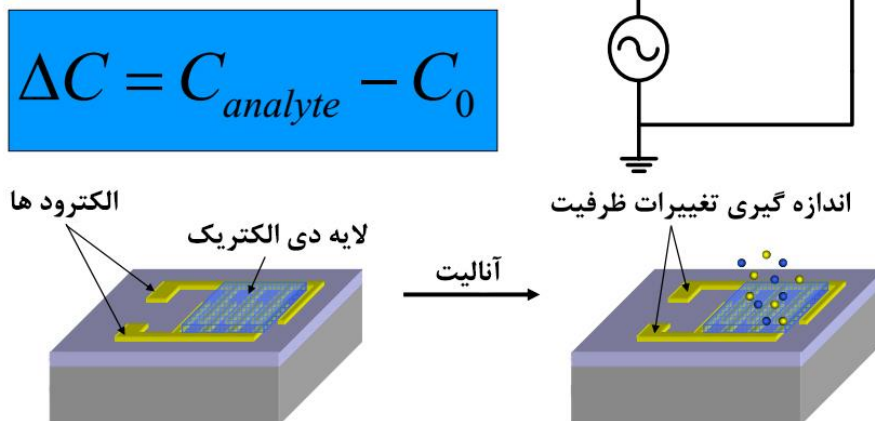
^۶ Nanocomposites

گرافی دارند. گروه سوم به طور کلی چندین ویژگی خوب دارند. ساخت آسان، مصرف انرژی پایین (اغلب به دلیل عملکرد در دمای اتاق)، هزینه پایین، حساسیت بالا، زمان پاسخ کوتاه از مزایای حسگرهای گازی بر پایه گروه سوم است. با این حال این مواد از پایداری خوبی برخوردار نیستند. گروه چهارم در واقع مخلوطی از مواد ذکر شده در بالا و اکسیدهای فلزی را در بر می گیرد که توجه ما در این پژوهش بر نانوکامپوزیت ها معطوف شده است. از آنجا که بر مبنای روش به کار گرفته شده در این رساله (حسگرهای خازنی^۷) در انتخاب مواد محدودیتی وجود نداشته است، توجه ما بر روی نانوکامپوزیت های آلی-پلیمری و نه اکسید فلزی-پلیمری بوده است. دلیل این کار عدم تطابق خوب و بهینه این گروه از نانوکامپوزیت ها با روش استفاده در حسگرهای خازنی است. در مورد مواد انتخابی و ویژگی های نانوکامپوزیت ها در فصل دوم مطالبی را مختصر اشاره خواهیم کرد. ویژگی های ذکر شده در بالا می تواند با کارگیری شیوه دیگری در آنالیز مانند تغییرات ظرفیت (حسگرهای خازنی) به جای استفاده از تغییرات مقاومت به خوبی تغییر کند. بر این اساس، ما دو هدف را در این پژوهش دنبال می کنیم. اول، ساخت حسگر گازی جهت تشخیص گاز سولفید هیدروژن در دمای اتاق که کم هزینه بوده و به راحتی ساخته شود (هدف اصلی)؛ دوم، مطالعه بر روی عوامل تاثیر گذار در حساسیت به شکل مستقل مثل طراحی ماده حسگری، تغییر شکل و فواصل الکتروودهای شانه ای و یا فرکانس آزمون (هدف فرعی).

جهت دستیابی به اهداف مورد نظر همانطور که اشاره شد، تمرکز ما در این پژوهش معطوف به ساخت حسگرهای گازی از نوع خازنی می باشد. حسگرهای خازنی که بر مبنای تغییر در خواص دی الکتریک ماده مورد ارزیابی قرار می گیرند، دارای مزایایی چون ساخت آسان و حساسیت بالا هستند و عامل انتخاب گری را بالقوه در خود دارند. هم اکنون چهار گروه ذکر شده در بالا در قالب حسگرهای خازنی مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند [۲۴-۲۹]. شکل (۱-۲) تصویر طرح واره ای از یک نمونه حسگر خازنی را نشان می دهد.

^۷ Capacitive Sensors

- لایه حساس ← دی الکتریک (نانوکامپوزیت)
- در حضور آنالیت (گاز هدف) ← تغییر ظرفیت



شکل (۲-۱) تصویر طرح واره ای از یک نمونه حسگر خازنی. جذب آنالیت منجر به تغییر ظرفیت می گردد.

همانطور که در شکل (۲-۱) دیده می شود، اعمال میدان الکتریکی به کمک الکترودهای شانه ای، نفوذ متقابل آن را در ماده دی الکتریک روی الکترودها در پی دارد که منجر به قطبی شدن آن می گردد. ایده استفاده از الکترودهای شانه ای یک طراحی درونی است که جهت به حداکثر رساندن منطقه در دسترس برای آنالیت (گاز) اجرا شده است. در این نوع طراحی، جذب گاز در سطح می تواند به صورت تغییر در ظرفیت اندازه گیری شود. در فصل دوم مختصر در مورد این طراحی صحبت خواهیم کرد.

به طور کلی، در حالیکه بسیاری از روش های سنجش گاز در محیط آزمایشگاهی توسعه یافته اند و برخی از آنها کاربرد تجاری را در بر داشته، یک نیاز مستمر برای حسگرهای های حساس و با ثبات تواما با پاسخ سریع و ارزان وجود دارد. در این پژوهش، یکی از اهداف مهم در کنار ساخت قطعه با حساسیت بالا و گزینش گری خوب، کارکرد مناسب قطعه در دمای اتاق بوده است.

در این تحقیق سعی شده است در قالب روش و ماده مورد استفاده به چندین سوال زیر پاسخ

هایی پیدا کنیم.

۱- آیا امکان استفاده از ماده انتخابی به عنوان حسگر جهت تشخیص گاز های خطرناکی چون سولفید هیدروژن وجود دارد؟

۲- طراحی مواد نانوکامپوزیتی چه تاثیری در ویژگی های حسگر گازی دارد؟

۳- بر پایه مواد انتخاب شده، چه نوع شیوه آنالیزی مفید تر خواهد بود؟

۴- طراحی قطعه حسگری به چه میزان در افزایش حساسیت و انتخاب گری موثر واقع شده است؟

در ادامه، در فصل دو شیوه بهره گرفته شده در این رساله جهت افزایش حساسیت (طراحی مواد) و انتخابگری حسگر (ساخت حسگر خازنی) و مختصری در رابطه با مواد انتخابی (نانوکامپوزیت) صحبت خواهیم کرد. همچنین نحوه عملکرد و پارامترهای مورد استفاده برای ارزیابی حسگر های خازنی معرفی خواهد شد. در فصل سه، به مرور تحقیقات انجام شده در زمینه حسگرهای خازنی خواهیم پرداخت. طرح بندی، نحوه سنتز و ساخت قطعه حسگری همراه با دستگاه های مورد استفاده، در فصل چهار توضیح داده خواهد شد. نتیجه گیری های حاصل از این پژوهش و رویه های آینده در فصل پنج مورد بحث قرار می گیرد.

فصل ۲

حسگر خازنی و طراحی مواد

۲-۱ حسگرهای گازی بر پایه تغییر ظرفیت

برای اندازه گیری های تغییرات محیط در حسگرهای گازی، از روش های اندازه گیری متنوعی استفاده شده است [۳۰]. تغییرات وابسته به دما همیشه برای برنامه های سنجش گاز مشکلاتی ایجاد کرده است [۳۱]. عاملی چون تغییرات دمایی شدید می تواند عملکرد کلی حسگرها را از لحاظ تشخیص نادرست و تکرارپذیری تحت تاثیر قرار دهد. برای فائق آمدن بر این مشکل، راه حل های متفاوتی وجود دارد. یک تکنیک تشخیص نوری با استفاده از ساختار MEMS[^] می تواند یکی از راه حل های احتمالی برای مشکل ذکر شده باشد اما از نظر هزینه و اندازه محدودیت دارد [۳۲]. برای مقابله با این مشکل، یک روش دیگر ساخت حسگر خازنی با استفاده از دی الکتریک به عنوان یک لایه حسگر پیشنهاد شده است. پاسخ حسگر به صورت تغییر در ظرفیت خازن و یا همچنین تغییر امپدانس در حضور گاز مورد نظر با استفاده از سیگنال AC مشخص می شود. مواد مختلفی می توانند در قالب دی الکتریک در ساختار حسگرهای خازنی به کار گرفته شوند، از جمله پلیمرهای رسانا. بعضی از پلیمرهایی که از لحاظ الکتریکی رسانا هستند، نظیر پلی پیرول و پلی آنیلین، پلی تیوفن، تغییرات برگشت پذیری را با قرار گرفتن در معرض انواع گازها در حالت مقاومت DC نشان نمی دهند. این در حالی است که استفاده از آنها در چارچوب حسگرهای خازنی بسیار جالب توجه بوده است [۳۳].

این پدیده در محیط های صنعتی و تحقیقاتی بسیار کاربردی عملی دارد. ابزارهای تجاری قابل استفاده از این اثر، شامل آرایه هایی هستند که از حسگرهای پلیمری استفاده می کنند که هر عنصر دارای مشخصه وسیعی است اما با هم تداخل دارند.

[^] Microelectromechanical systems

۱-۲ چرا حسگرهای خازنی؟

حسگرهای گازی خازنی یک گروه متمایز از حسگرهای الکترونیکی هستند که غلظت آنالیت را با تغییر ظرفیت تشخیص می دهند. در حالی که حسگرهای مبتنی بر مقاومت در حال حاضر در حوزه تشخیص گاز بیشتر مورد توجه هستند، مزایای خاص اجازه می دهد تا حسگرهای گازی خازنی در بسیاری از موارد با چشم انداز امیدوار کننده مورد توجه قرار گیرند.

اگرچه تعداد پژوهش ها و مقالات در رابطه با حسگرهای گازی از نوع خازنی گسترده نمی باشد، اما اصول حسگرهای شیمیایی نوع خازنی، به ویژه حسگرهای گازی بر اساس تغییر ظرفیت شناخته شده اند. از طرفی با توجه به اینکه ساختار خازن بسیار ساده است و امکان دستیابی به ساختارهای کوچک، قابلیت اطمینان بالا و هزینه ساخت کم وجود دارد، حسگرهای گازی نوع خازنی دارای چشم انداز خوبی هستند. علاوه بر این، تقویت ظرفیت به راحتی توسط مدارهای الکترونیکی انجام می شود و بنابراین حسگرهای نوع خازنی حساسیت تشخیص بالایی را فراهم می کنند [۳۴]. علاوه بر این، یکی از مزیت های مهم حسگرهای نوع خازنی تشخیص مولکول های گاز خاص (انتخاب گری بالا) است [۳۵]. بطوریکه گزارش شده است عملکرد یک تک حسگر خازنی با اعمال سیگنال AC می تواند معادل با عملکرد چند حسگر آرایه ای از نوع مقاومتی، DC، و یا حتی بهتر از آن باشد [۳۶-۳۸].

نکته دیگر اینکه، در حالت بالک این پیوند های شیمیایی هستند که اتم ها را به همدیگر با نیروهای مختلف نگه می دارند. با این حال، اتم ها در سطح ماده کاملاً توسط این اجزاء احاطه نشده اند و ممکن است با محیط اطراف برهمکنش داشته باشند. در این مرز بین فازها، مانند جامد/گاز یا جامد/مایع، اتم ها ممکن است در تعامل باشند. اما تعامل دقیق بستگی به گونه های شیمیایی درگیر دارد. واضح است که ما با رابط کاربری جامد/گاز روبرو هستیم. مولکول های یک گاز در یک رابطه جامد/گاز می توانند جذب^۹ شوند. این نوع جذب با درآشامی^{۱۰}، که در آن مولکول ها یا اتم های مایع

^۹ Adsorption

^{۱۰} Absorption

یا گاز در یک مایع یا جامد حل می شوند، متفاوت است. این برهمکنش ها (جذب)، مشخصه جذب فیزیکی یا شیمیایی هستند، و می تواند منجر به القای قطبش در نزدیکی سطح گردد. همین القای قطبش منجر به تغییرات در خواص دی الکتریک یک حسگر خازنی در تماس با گاز است.

۲-۱-۲ اصول اولیه طراحی حسگرهای گازی نوع خازنی

به طور کلی ظرفیت اندازه گیری بار ذخیره شده در یک میدان الکتریکی (پتانسیل) است، و قطعه ای که این بار را ذخیره می کند، خازن نامیده می شود. حسگرهای خازنی را گاهی حسگرهای خازنی شیمیایی^{۱۱} هم می نامند.

ظرفیت یک خازن طبق رابطه زیر به خوبی شناخته شده است.

$$C \propto f(\epsilon_r, A, d) \quad (2-1)$$

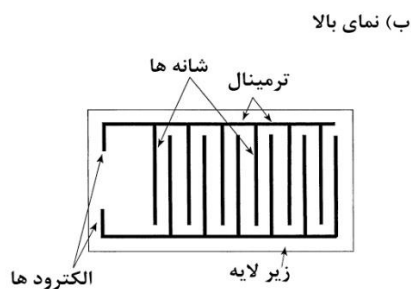
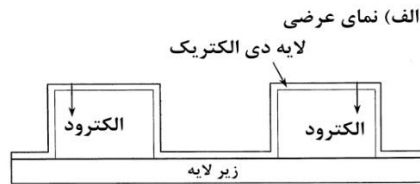
جایی که ϵ_r ، ضریب دی الکتریک، A ، مساحت الکتروود، و d فاصله بین الکتروودها، یعنی ضخامت لایه دی الکتریک است. برای تشخیص گاز مورد علاقه باید تغییر در ϵ_r ، A ، یا d ایجاد شود. تغییرات در مساحت الکتروود غیر معمول است. تغییرات در ثابت دی الکتریک، که در حالت کلی تابعی از فرکانس هم است، در کنار تغییرات در ضخامت لایه دی الکتریک برای تشخیص گازها امکان پذیر است [۳۴]. مثال هایی از این نوع حسگرهای خازنی در بخش های بعدی معرفی خواهد شد. طبق رابطه (۱-۲) ظرفیت متناسب است با مقدار ثابت دی الکتریک، به طوری که در حالت معمول اگر ضریب دی الکتریک بین دو الکتروود یک خازن افزایش پیدا کند، ظرفیت هم افزایش پیدا می کند. به عبارت دیگر، هر تغییری در خواص دی الکتریک حسگر منجر به تغییراتی در ظرفیت آن می شود. برای ساخت قطعه حسگر از نوع ظرفیتی دو حالت هندسی را برای الکتروود های خازن می توان به کار بست.

۱- الکتروود های شانه ای یا اصطلاحاً مسطح^{۱۲}

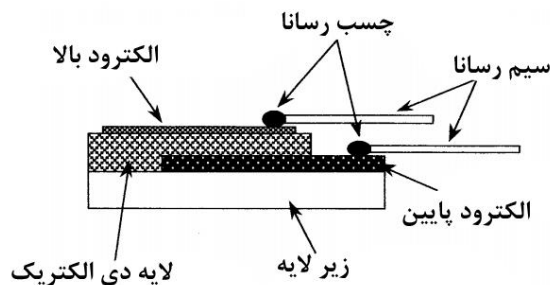
^{۱۱} Chemocapacitive

۲- الکترودهای موازی یا اصطلاحاً قطعه ساندویچی^{۱۳}

شکل های (۱-۲) و (۲-۲) تصویر این دو حالت را نشان می دهند.



شکل (۱-۲) قطعه حسگر خازنی با الکترودهای شانه ای. الف) نمای عرضی، ب) نمای بالا

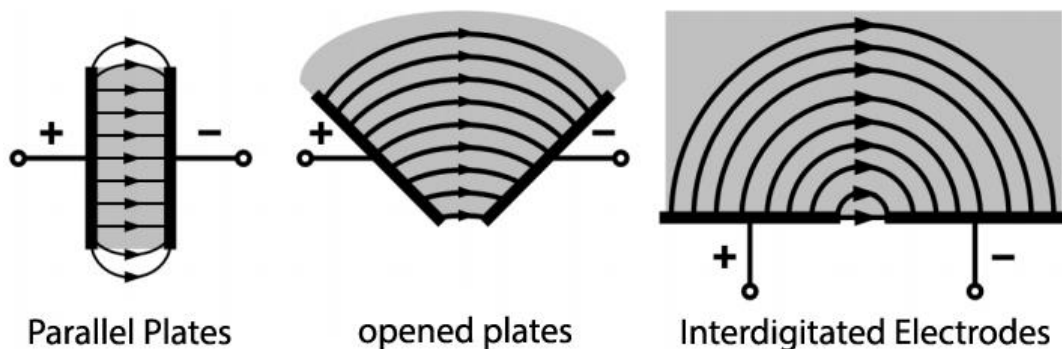


شکل (۲-۲) قطعه حسگر خازنی از نوع ساندویچی. لایه دی الکتریک بین دو الکترودها قرار می گیرد.

همان طور که در شکل (۳-۲) دیده می شود، حسگر خازنی از نوع الکترودهای شانه ای را می توان به عنوان یک خازن موازی با صفحات باز شده، تصور کرد که ماده دی الکتریک در سطح وسیع تری در مقایسه با حالت ساندویچی در دسترس است. این نوع پیکربندی، برای دستیابی به حساسیت بالا، ایده آل است، و از طرفی لایه نشانی ماده دی الکتریک روی الکترودهای شانه ای تسهیل می شود.

^{۱۲} Interdigitated Electrodes (IDE)

^{۱۳} Sandwich Devices (or Parallel Plates)



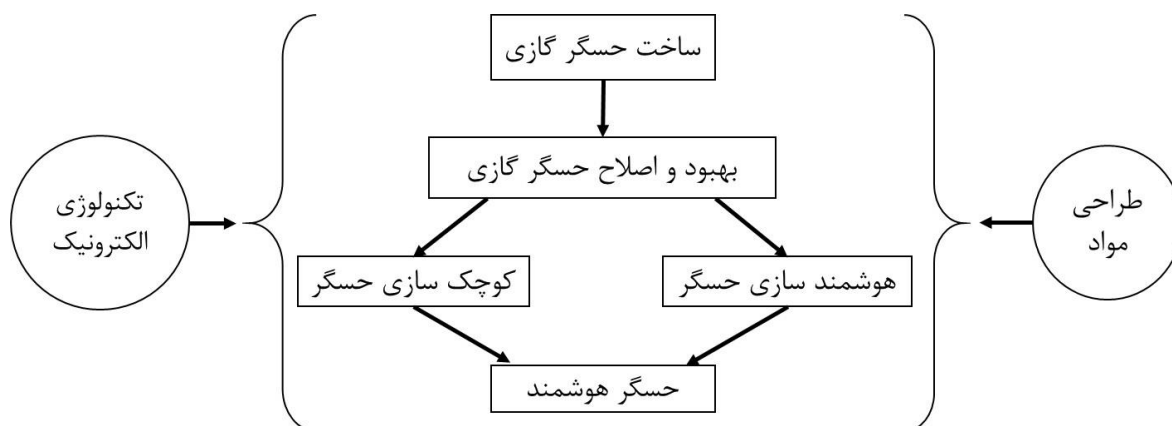
شکل (۲-۳) تبدیل خازن با الکتروود های موازی به خازنی با الکتروود های صفحه باز (شانه ای). ناحیه سایه ماده دی الکتریک را نمایش می دهد.

تغییر در خواص دی الکتریک لایه حسگری نسبت به تغییرات ضخامت دی الکتریک برای تشخیص گازها بر اساس تغییر در ظرفیت خازن سازوکار موثرتری است [۳۴]. لازم به توضیح است که در این حالت سیگنال اعمالی به قطعه از نوع AC است. با وجود تغییرات برگشت پذیر در جریان مستقیم (DC) یا مقاومتی برخی از حسگرهای گازی در مواجهه با انواع مختلف گازها که از کاربرد عملی تری برخوردار است [۳۹]، سیگنال AC می تواند منجر به بهبود عملکرد یک حسگر تنها با استفاده از آرایه های چند عاملی در حسگرهای ظرفیتی گردد [۴۰]. به عبارت دیگر، تک حسگر بر پایه مقاومت عملکرد چندان خوبی از لحاظ انتخاب گری ندارد و جهت بهبود این عامل نیاز به استفاده از چند حسگر به صورت آرایه ای است. از طرف دیگر یک حسگر خازنی می تواند با سیگنال AC یا حتی پالسی عملکرد مطلوب تری (با انتخاب گری خوب) نسبت به یک حسگر مقاومتی که در حالت DC کار می کند، داشته باشد. به طور کلی، خواص دی الکتریک مواد به فرکانس سیگنال اعمالی وابسته است، بطوریکه فرکانس کارکرد می تواند تاثیر اساسی بر اندازه گیری های سنجش داشته باشد. در این حالت، عامل مهم دیگری به نام عامل اتلاف، در وابستگی فرکانسی تعریف می شود. همانطور که می دانیم، اعمال میدان متناوب موجب پلاریزاسیون دو قطبی در مواد دی الکتریک و بخصوص مولکول های قطبی می شود. اگر فرکانس میدان اعمالی افزایش یابد، فرصت کافی برای چرخش مولکول های قطبیده وجود نخواهد داشت و در نتیجه اختلاف فازی بین تغییرات قطبی میدان و چرخش مولکول پدید می آید. این اختلاف فازی وابسته به فرکانس میدان اعمالی است و در

یک فرکانس خاص به حداکثر مقدار خود می رسد. عملاً در هر فرکانسی به دلیل وجود این اختلاف فاز، درصدی از انرژی به دلیل اصطکاک بین مولکولی (برهمکنش مولکولی) به حرارت تبدیل می شود. در واقع این درصد انرژی تلف شده به نام فاکتور اتلاف شناخته می شود. عامل اتلاف به شکل ساده میزان اتلاف انرژی در یک مد نوسانی است و هر چه مقدار آن کمتر باشد در واقع میزان اتلاف انرژی کمتر خواهد بود. در فصل سوم با ارائه مثال هایی نشان خواهیم داد که چطور از هر دو عامل هم تغییرات ظرفیت و هم عامل اتلاف می توان در حسگرهای خازنی بهره جست.

۲-۲ مواد انتخابی جهت ساخت قطعه حسگری

همانطور که در انتهای فصل قبل اشاره شد، انتخاب و پردازش مواد حسگری (طراحی مواد)، اهمیت کلیدی در پژوهش و توسعه حسگر های گازی دارد. طراحی مواد پایه ای خواهد بود برای ابتکاری نو در فناوری حسگر های گازی. پایه ای بودن طراحی مواد را می توان به خوبی از روند شکل گیری یک حسگر گازی و هدفی که از آن مدنظر است از شکل (۲-۴) دریافت. همانطور که از شکل پیداست، تحقیق و پژوهش بر روی مواد در توسعه حسگر های گازی امری حتمی است. برای توسعه تحقیق بر روی حسگر های گازی، مهم است که یک راه کار در ساخت قطعات حسگری و دست یافتن به فهم دقیق از مکانیزم های حسگری، بنا گردد. در غیر اینصورت نتایج بدست آمده از آزمایش های تصادفی برای توسعه صنعت حسگر های گازی مفید نخواهد بود.



شکل (۲-۴) مراحل مختلف پژوهش و توسعه حسگر گازی. پایه ای بودن طراحی مواد کلید اساسی در ساخت حسگر گازی است.

نتایج پژوهشی متنوعی نشان داده است که، در تئوری، هر نوع ماده ای صرفنظر از خواص ساختاری، الکتریکی، شیمیایی و فیزیکی می تواند در طراحی یک حسگر گازی به کار برده شود [۸]. در دهه گذشته، نمونه آزمایشی حسگر های گازی عمدتاً بر پایه مواد زیر طراحی شده است.

۱- نیم رسانا های غیر آلی (اکسید های فلزی)

۲- الکترولیت های جامد

۳- پلیمر ها

۴- نیم رساناهای آلی

۵- کامپوزیت ها

بنابراین، در حال حاضر، زمینه حسگر های گازی توجه خود را معطوف جستجو برای پیدا کردن مواد حسگری بهینه کرده است. منظور از کلمه بهینه دستیابی به بهترین عوامل ضروری و قابل دسترس در شرایط معین مانند حساسیت بالا، گزینش گری خوب و زمان پاسخ پایین در حسگر های گازی است. به عنوان مثال در اوایل، در بحبوحه مشکلات حسگر های گازی، تقریباً همه اکسید های فلزی می توانست در این زمینه به عنوان ماده حسگری مناسب به کار آید.

در پژوهش ما، مواد انتخابی برای پایه نانوکامپوزیت متشکل از پلیمر رسانا و نیم رسانای آلی

است. اما چرا نانو؟

در سال ۱۹۹۱ فردی به نام یامازو^{۱۴} با انتشار مقاله ای نشان داد که هر چه اندازه بلورک ها در مواد کاهش می یابد، به یکباره بهبود عظیمی در عملکرد حسگر ها حاصل می شود. از آنجا که اکثر مواقع تشخیص گاز به علت برهمکنش با مولکول های گاز بر روی سطح صورت می گیرد، میزان این برهمکنش ارتباط بسیار نزدیکی به نسبت سطح به حجم دارد. بنابراین، تعیین خواص یک حسگر گازی قویا تحت تاثیر ویژگی های اندازه سطح است. این افزایش سطح، به جذب مولکول های گاز بر روی حسگر مساعدت بیشتری می کند و می تواند حساسیت حسگر را بیشتر کند، چرا که برهمکنش گاز با ماده حسگری در وسعت بیشتری رخ می دهد.

این کشف باعث شد که جامعه محققین توجه خود را بیشتر برای بهبود عملکرد مواد در اندازه های کوچکتر کند. پیشرفت های اخیر در بهبود روش های سنتز، تولید موادی را با ساختاری که در مقیاس طولی حدود چندین نانومتر است، میسر ساخت. کار با این نانو مواد، یکی از چندین مفاهیم نو ظهور را در زمینه حسگر های گازی گشود. حسگر گاز هیدروژن بر پایه نانوسیم های پالادیوم با کار در دمای اتاق نمونه ای از نسل جدید این نوع حسگر ها است [۴۱].

نانو مواد خیلی سریع و گسترده در جهت تولید حسگر های گازی به کار گرفته شدند. در سال های اخیر، این مواد به خاطر خواص فیزیکی و شیمیایی یگانه ای که دارند به طور قابل ملاحظه ای مورد توجه قرار گرفته اند. هم اکنون به خوبی مشخص شده است که این مواد در اشکال و ساختار های مختلف نتایج بهتری را به ارمغان می آورد. عمده این ساختار ها عبارتند از: نانو ذرات، نانوسیم ها، نانو خوشه ها و در گروه های جدیدتری چون نالوله ها، نانوکامپوزیت ها و لایه های نازک نیم رساناهای آلی و پلیمر ها. چند مورد از مزیت این نانوساختار ها عبارتند از:

۱- نانوساختار ها به طور موثری مساحت سطح را جهت فعالیت های کاتالیزوری و برهمکنش های الکترودی افزایش می دهند.

۲- کاهش دمای واکنش پذیری حسگر با گاز

^{۱۴} Yamazoe

۳- حساسیت و همچنین زمان پاسخ دینامیکی حسگر های گازی به کمک روش های نانوفناوری بهبود می یابد. به عنوان مثال در نیم رساناهای نانوساختار، تقریباً همه الکترون های رسانش در حالت های سطح به دام افتاده اند که این امر پاسخ حسگر را به خاطر برهمکنش های سطح بهبود می بخشد.

اما مواد نانوکامپوزیت چی نوع موادی هستند؟ تعریف واژه نانوکامپوزیت شاید به صورت زیر ساده تر باشد.

کامپوزیت ترکیبی از دو یا چند ماده مختلف است، که در جهت استفاده خیلی بهتر از خواص آنها در قالب یک ماده باهم مخلوط شده اند. نانوکامپوزیت مادهی کامپوزیتی است که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانو باشد. به طور خاص، استفاده از ویژگی های مواد در قالب نانوکامپوزیت ممکن است از طرفی در جهت غلبه بر موانع خاص خود ماده به خاطر پردازش های پیچیده کمک کند و از طرف دیگر منجر به ساخت حسگر های نوآورانه گردد و یا حتی بالعکس!

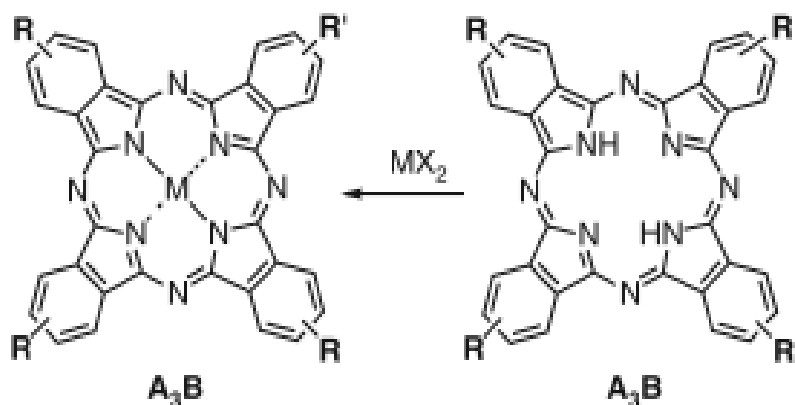
مواد مورد انتخابی ما در این پژوهش در قالب نانوکامپوزیت پلیمرهای رسانای پیروول، آنیلین و نیم رساناهای آلی فتالوسیانین فلزی شامل برمواومینیوم فتالوسیانین می باشد. در ادامه به معرفی این مواد می پردازیم.

۱-۲-۲ نیم رسانای آلی فتالوسیانین

فتالوسیانین^{۱۵} از چهار واحد ایزوایندول تشکیل شده که با چهار اتم نیتروژن به هم متصل شده اند. اتم های آزاد نیتروژن به هم پیوند خورده و دو اتم هیدروژن را احاطه کرده اند. دو اتم هیدروژن مرکزی فتالوسیانین می تواند توسط یک اتم فلزی جایگزین شود و مشتق فلزی^{۱۶} MPC همانطور که در شکل (۵-۲) نشان داده شده است، ساخته شود.

^{۱۵} Phthalocyanine

^{۱۶} Metalphthalocyanine



شکل (۵-۲) مولکول فتالوسیانین. شکل سمت راست نوع غیر فلزی و شکل سمت چپ نوع فلزی فتالوسیانین را نشان می‌دهد.

هر چند بیشتر ترکیبات فلزی فتالوسیانین، صفحه ای هستند، ولی اگر فلزاتی که در فضای بین چهار اتم نیتروژن مرکزی آنها قرار می‌گیرند، بزرگ باشند، حالت نامتقارن مشخصی را از خود نشان می‌دهند مانند اتم سرب با جایگزین شدن به جای M در شکل (۵-۲)، تخت نبودن این مولکول را ایجاب می‌کند [۴۲]. این مواد با ترکیب $C_{32}H_{16}N_8^{-2}$ شناخته می‌شوند و به علت ساختارهای مولکولی جدید شان، خواص ذاتی گسترده ای را نشان می‌دهند. این ویژگی ها شامل نیم رسانایی، واکنش پذیری شیمیایی، پایداری گرمایی و شیمیایی و فلئورسانس می‌باشد.

از ویژگی های این مواد می‌توان موارد زیر را ذکر کرد :

۱. نیم رسانای آلی هستند.
۲. به صورت پایا و ثابت نسبت به تغییرات گرمایی و شیمیایی رفتار می‌کنند.
۳. به راحتی تصعید می‌شوند و در نتیجه می‌توانند با خلوص بالایی در لایه نازک بدون تجزیه شدن باقی بمانند.
۴. حالت بستر، بسیار در رشد این لایه ها مؤثر بوده و در نتیجه انتخاب نوع بستر و پاک کردن سطح بستر از اهمیت بالایی برخوردار است.

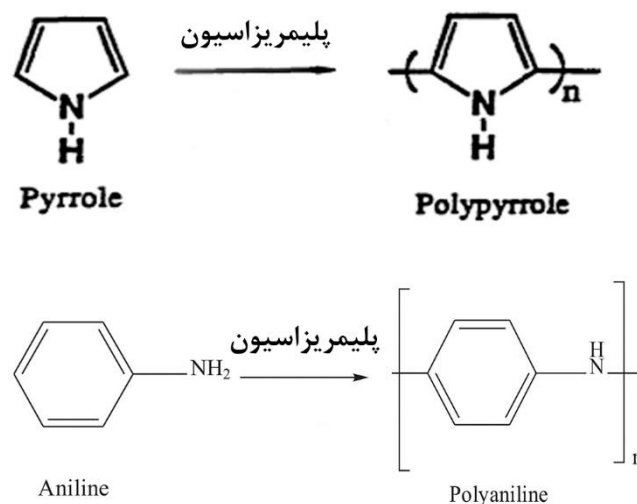
۵. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن ها، با تغییر یون فلزی جایگزین شده در فتالوسیانین تغییر می کند.

۶. رسانندگی فتالوسیانین های فلزی به حضور گازهای اکسیدکننده یا کاهش دهنده حساس است.

در سال های اخیر، مطالعات زیادی روی این مواد بخصوص لایه های نازک فتالوسیانین به عنوان حسگرهای گازی صورت گرفته است و مشخص شده که خصوصیات الکتریکی فتالوسیانین های فلزی تحت تأثیر گاز های مختلف تغییر پیدا می کند [۴۳].

۲-۲-۲ پلی پیرول و پلی آنیلین

پلی پیرول و پلی آنیلین در بین پلیمرهای رسانا به علت زیست سازگاری، آسانی پلیمریزه شدن و پایداری شیمیایی بیشتر از سایر پلیمر ها مورد توجه قرار گرفته اند [۲۱، ۴۴]. پلی پیرول از پلیمریزاسیون مونومر پیرول یا مونومر های پیرول جایگزین شده و پلی آنیلین از پلیمریزاسیون مونومر آنیلین ساخته می شود. واکنش پلیمریزه شدن این دو ماده در شکل (۶-۲) به صورت ساده نمایش داده شده است.



شکل (۶-۲) واکنش پلیمریزه شدن پیرول و آنیلین

ویژگی شیمیایی ساختار پلی پیرول و آنیلین بسیار جالب توجه است. این ویژگی ها نشان می دهند که پلیمر رسانا با مواد دیگر در ساختار تداخل می کند و مواد کامپوزیتی را تشکیل می دهد. به طور کلی، دست یافتن به نانو ساختار های هر دو پلیمر کار چندان سختی نیست، با این حال سنتز آسان، قیمت پایین، کاربرد گسترده و کارایی بالای پلی آنیلین باعث شده نگاه ها را بیشتر به خود جلب کند. دست یابی به ساختار های نانو پلی پیرول به روش سنتز شیمیایی نیازمند رعایت عوامل بسیار پیچیده تری نسبت به پلی آنیلین است، به همین دلیل اغلب از سورفکتانت^{۱۷} ها به عنوان قالب جهت دست یافتن به ساختار های نانو و متخلخل در سنتز شیمیایی پلی پیرول استفاده می شود [۴۵].

ویژگی های شیمیایی پلیمر های پیرول و آنیلین و حتی سایر پلیمر های رسانا، آن ها را برای استفاده در حسگر ها بسیار مفید می کند. از قابلیت های بعضی از این دو پلیمر برای تغییر ویژگی های الکتریکی آن ها به کمک عامل های گوناگون دوپه کننده (آلایش) یا پایداری آن ها در برابر رطوبت و حرارت استفاده می شود. یک مثال در این زمینه، پیشرفت حسگر های گاز است. پلی پیرول به عنوان ماده شبه p رفتار می کند، به همین دلیل در برابر افزایش یک گاز اکسندة همانند اکسید نیتروژن حساس است. به عبارت دیگر با توجه به حساس بودن پلیمر های رسانا به اکسایش و گازهای دوپه کننده، به کار گیری این پلیمرها به عنوان حسگر بسیار جالب توجه است. با این حال احساس می شود که در اثر تخریب پلیمر با گذر زمان و کند بودن زمان برگشت پذیری به حالت اولیه، مانعی بزرگ در به کارگیری آنها به عنوان حسگر است.

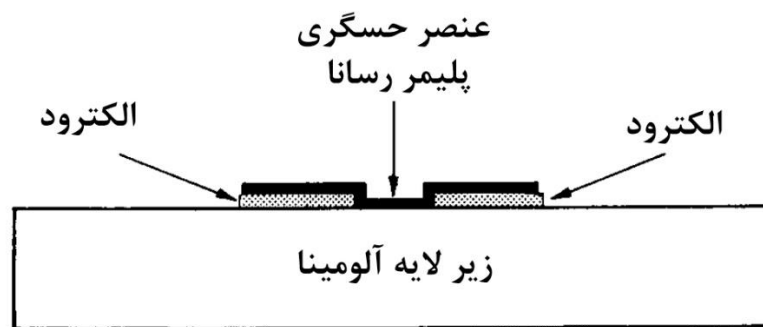
^{۱۷} Surfactant

فصل ۳

مروری بر تحقیقات انجام شده

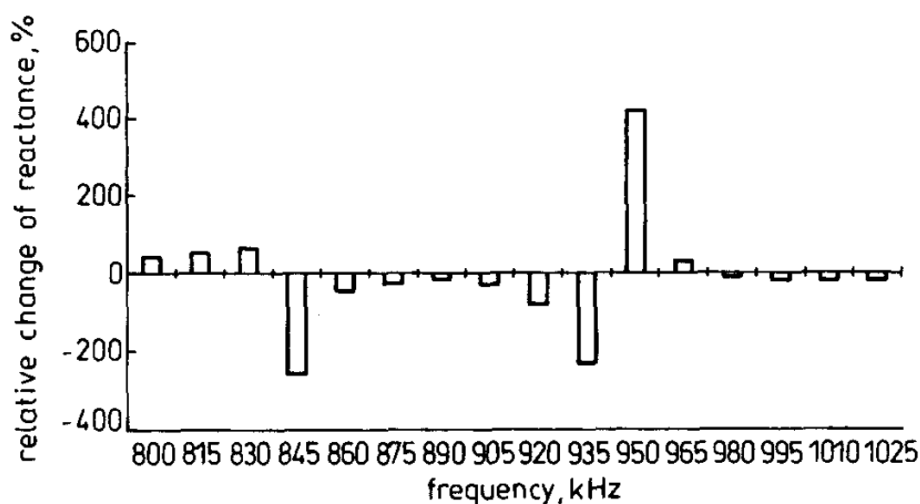
۳-۱ مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه حسگرهای گازی

در کنار اندازه گیری های مقاومت DC، توصیف مشابه را می توان با استفاده از جریان متناوب (AC) و با اندازه گیری در طیف گسترده ای از فرکانس به دنبال تغییرات در ویژگی های الکتریکی از یک حسگر بود. این رویکرد نشان داده است که می تواند باعث افزایش چشمگیر در حساسیت و انتخابگری حسگر شود. یک گروه تحقیقاتی نشان داده اند که گاهی اوقات استفاده از جریان متناوب (AC) می تواند باعث بهبود عملکرد حسگر گردد. علاوه بر این، طبق نتایج بدست آمده، نیاز به استفاده از آرایه های چند عاملی کاهش می یابد، بطوریکه یک حسگر می تواند در طیف وسیعی از فرکانس ها مورد ارزیابی قرار گیرد و باعث افزایش محتوای اطلاعات بدست آمده از اندازه گیری می شود [۳۳، ۳۷]. حسگر ساخته شده توسط این گروه بر مبنای پلیمر رسانای پیرول و مشتقات آن [۳۶] بوده که نمایی عرضی آن را می توانید در شکل (۳-۱) مشاهده کنید.

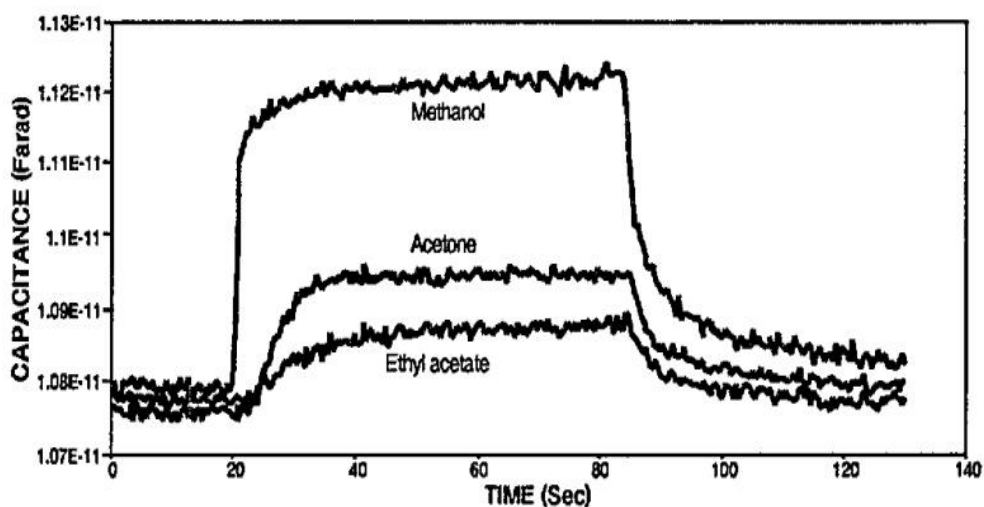


شکل (۳-۱) نمای عرضی حسگر بر مبنای اندازه گیری AC [۳۶]

مطالعه شکل (۳-۱) نشان می دهد که ساختار حسگر به شکل مسطح است. بررسی این حسگر گازی برای گاز های مختلف آلی در فرکانس های مختلف حاکی از این نکته است که تغییرات حساسیت وابسته به فرکانس اعمالی است، به طوریکه در فرکانس خاصی بیشترین حساسیت حاصل می شود. نتایج این بررسی در شکل های (۳-۲) و (۳-۳) ارائه شده است.



شکل (۲-۳) تغییرات نسبی راکتانس با فرکانس برای گاز متانول [۳۶]

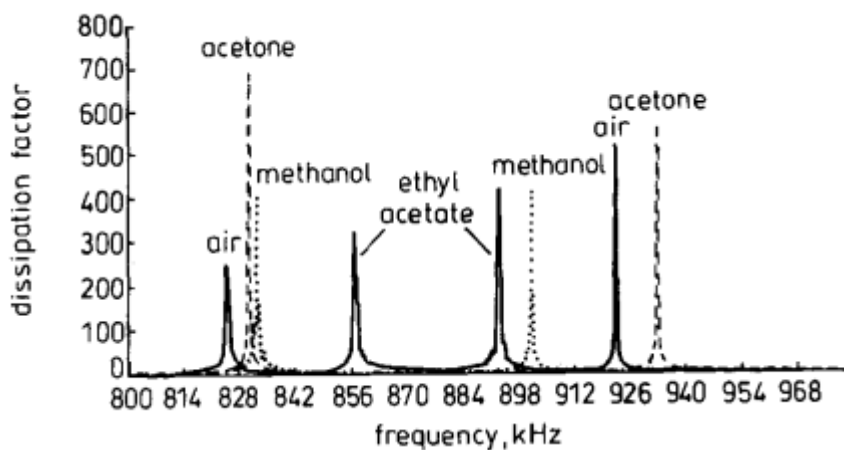


شکل (۳-۳) تغییرات ظرفیت بر حسب زمان برای سه گاز مختلف با غلظت ۱۰۰ ppm در دمای ۲۱°C در فرکانس

[۳۶] ۴۰۰ MHz

شکل (۲-۳) نشان می‌دهد که بیشترین حساسیت برای گاز متانول در فرکانس نزدیک ۹۵۰ kHz اتفاق افتاده است. بررسی تغییرات ظرفیت با زمان برای گازهای مختلف آلی در غلظت ۱۰۰ ppm در دمای ۲۱°C در فرکانس ۴۰۰ MHz نشان می‌دهد که به کمک سیگنال AC امکان شناسایی تغییرات بسیار کوچک با قرار گرفتن حسگر در معرض گاز هدف وجود دارد (شکل ۳-۳).

مطالعه دقیق تر محور زمان در شکل (۳-۳) نشان می دهد که زمان پاسخ بسیار سریع و در مقایسه با زمان برگشت به حالت اولیه کمتر است. امیدوار کننده ترین نتایج زمانی حاصل شده است که این گروه به بررسی تغییرات عامل اتلاف حسگر در حضور یک گاز در فرکانس های مختلف پرداخته است. طبق نتایج بدست آمده، در فرکانس خاصی، عامل اتلاف مقدار بسیار بالایی دارد و می تواند به عنوان یک پارامتر تشخیص استفاده شود. شکل (۴-۳) تغییرات عامل اتلاف را در فرکانس های مختلف برای گازهای متانول، استون و اتیل استات نشان می دهد (حالت بدون اعمال گاز نیز در شکل نشان داده شده است).



شکل (۴-۳) تغییرات عامل اتلاف برای سه گاز آلی در فرکانس های مختلف [۳۶]

در مجموع، نتایج این گروه تحقیقاتی به وضوح نشان می دهد که حسگری گازی ساخته شده بر مبنای پلیمر رسانای پیروول و مشتقات آن جهت حسگری گازهای آلی دارای حساسیت های مختلف در هر فرکانس خاصی است. این نتیجه می تواند برای افزایش قدرت انتخاب گری حسگر مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، حساسیت بدست آمده توسط این حسگر در حالت AC به مراتب بالاتر از حالت DC گزارش شده است.

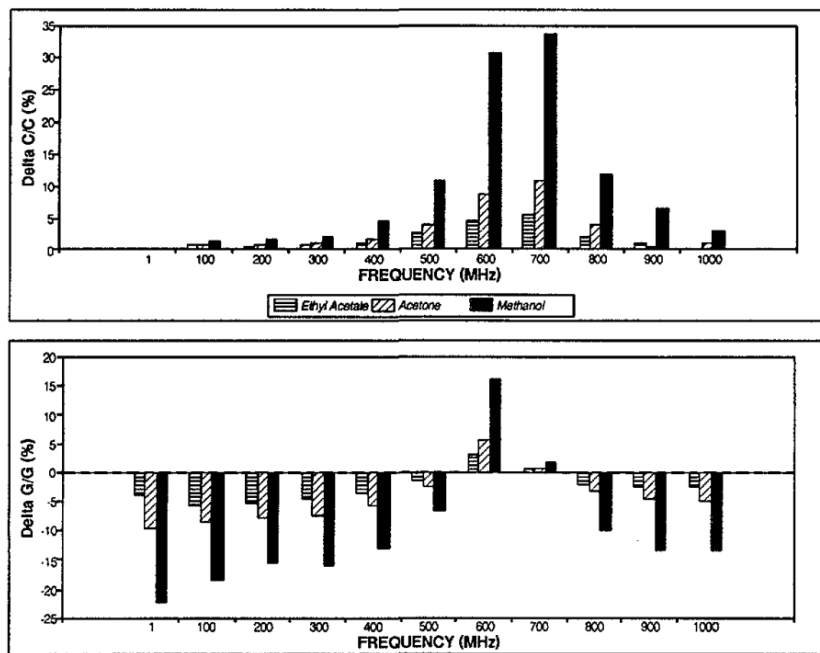
ابعاد، شکل و مواد مورد استفاده در تعیین عملکرد مطلوب حسگر، به ویژه برای اندازه گیری امپدانس و ظرفیت در فرکانس های بسیار بالا، تعیین کننده است. یک الگوی شکل مارپیچی برای الکترودها توسط این گروه طراحی شد بطوریکه از گوشه های تیز در شکل الکترودها اجتناب گردید.

طبق بررسی های این گروه، این کار اجازه می دهد که اعمال فرکانس به طور یکنواخت تری بر روی پلیمر رسانا انجام گیرد، و همین اعمال نسبتاً یکنواخت تر سیگنال AC به یک سطح قابل تجدید در سطح عنصر حسگری (در اینجا پیرول و مشتقات آن) منجر می شود. الکترودهای با طرح مارپیچی با استفاده از یک فرآیند فتولیتوگرافی استاندارد ساخته شده است. شکل (۳-۵) طرح واره این الکترودها را نشان می دهد.

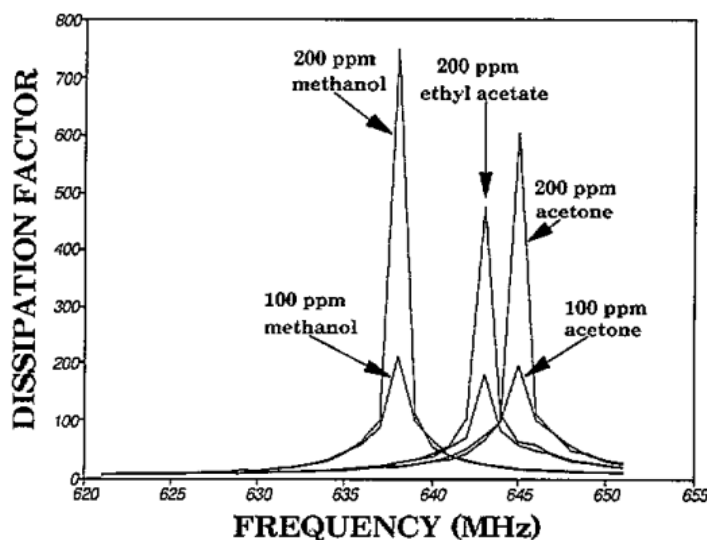


شکل (۳-۵) طرح الکترودهای مارپیچی، الکترودها دارای ضخامت $0,035$ میلی متر، عرض $0,3$ میلی متر، فاصله $0,14$ میلی متر و طول 25 میلی متر هستند.

نتایج حاصل از اندازه گیری تغییرات ظرفیت و رسانندگی AC برای 100 ppm از گاز های متانول، استون و اتیل استات در شکل (۳-۶) نشان داده شده است.



شکل (۶-۳) تغییرات ظرفیت و رسانندگی AC قطعه حسگری برای ۱۰۰ ppm از گازهای مختلف آلی در کنار تغییرات ظرفیت، تغییرات رسانندگی AC قطعه حسگری در فرکانس های بالا با قرار گرفتن در معرض ۱۰۰ ppm از گازهای مختلف آلی نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که بهترین پاسخ مربوط به تغییرات ظرفیت در دو فرکانس ۶۰۰ و ۷۰۰ مگا هرتز بوده است. در همین حال، بررسی تغییرات عامل اتلاف در بین این دو فرکانس به نتایج جالبی منجر می شود. شکل (۷-۳) تغییرات عامل اتلاف را در فرکانس های بین ۶۰۰ تا ۷۰۰ مگا هرتز برای گاز های مختلف آلی در غلظت های ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm نشان می دهد.

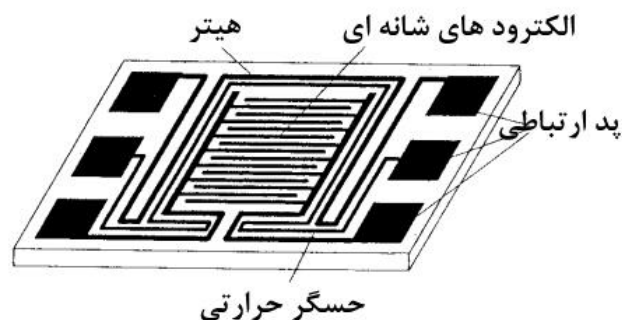


شکل (۷-۳) تغییرات عامل اتلاف در فرکانس های بین ۶۰۰ تا ۷۰۰ مگاهرتز برای گاز های مختلف آلی در غلظت های

۱۰۰ و ۲۰۰ ppm [۳۶]

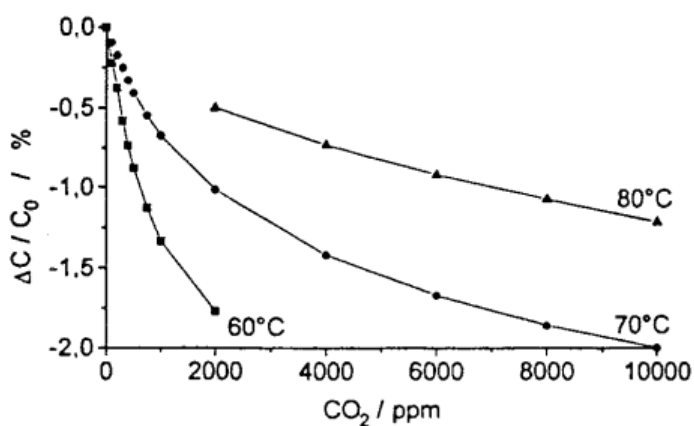
پاسخ حسگر به متانول با دو قله در ۶۳۸ مگاهرتز با مقادیر عامل اتلاف ۲۱۰ و ۷۳۰ برای غلظت های ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm اندازه گیری شده است. در پاسخ به استون، مقادیر عامل اتلاف به ترتیب ۱۹۰ و ۶۱۰ برای غلظت های ۱۰۰ و ۲۰۰ در ۶۴۵ مگاهرتز بود. به طور مشابه، در پاسخ به اتیل استات مقادیر عامل اتلاف به ترتیب ۱۸۰ و ۴۷۰ در ۶۴۳ مگاهرتز برای غلظت های ۱۰۰ و ۲۰۰ بود. نتایج این تحقیقات نشان داد که صرفنظر از اینکه بهترین پاسخ مربوط به تغییرات ظرفیت است، از تغییرات عامل اتلاف نیز می توان به عنوان مشخصه یک حسگر در تشخیص گاز های آلی استفاده کرد و از طرفی جدا بودن پاسخ های فرکانسی عامل اتلاف می تواند به عنوان گزینه ای در جهت افزایش انتخابگری به کار برده شود.

در پژوهشی دیگر، حسگری از نوع ظرفیتی جهت تشخیص گاز دی اکسید کربن (CO_2) بر مبنای تغییرات خواص دی الکتریک گزارش شده است [۳۴]. شکل (۸-۳) تصویری طرح واره ای از این نوع حسگر را نشان می دهد.



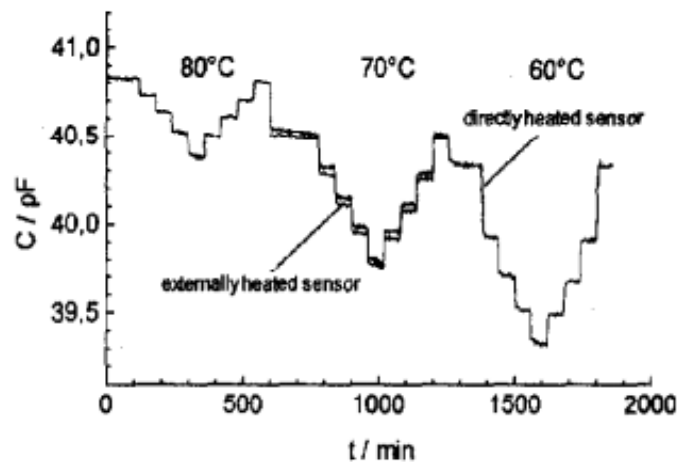
شکل (۳-۸) تصویر طرح واره از حسگر خازنی ساخته شده جهت تشخیص گاز CO₂ [۳۴]

قطعه حسگری بر روی زیر لایه کوارتز ساخته شده و لایه حساس متشکل از ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و پروپیل تری متوکسی سیلان است. تغییرات ظرفیت لایه حساس با استفاده از الکترودهای شانه ای از جنس NiCr/Au که لایه حساس بر روی آن قرار گرفته، اندازه گیری می شود. گرمکن و حسگر دما نیز بر روی همان بستر ساخته شده است. شکل (۳-۹) تغییرات ظرفیت را به صورت تابعی از غلظت گاز دی اکسید کربن نشان می دهد. همان طور که در شکل نشان داده شده، تغییرات ظرفیت با قرار گرفتن در معرض گاز دی اکسید کربن در سه دمای مختلف اندازه گیری شده است. این شکل نشان می دهد که ظرفیت قطعه حسگری ساخته شده با قرار گرفتن در معرض گاز هدف کاهش پیدا کرده است. نتایج این تحقیق نشان می دهد که ظرفیت در عدم حضور گاز (۰ ppm CO₂) با افزایش دما افزایش می یابد و از سویی دیگر حساسیت با افزایش غلظت CO₂ افزایش پیدا می کند.



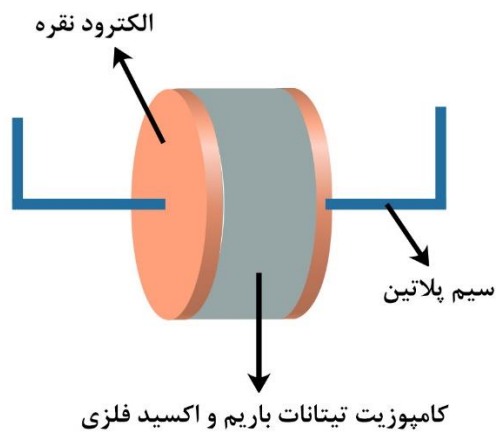
شکل (۳-۹) تغییرات ظرفیت به صورت تابعی از غلظت گاز دی اکسید کربن [۳۴]

شکل (۳-۱۰) نتایج اندازه گیری را در دماهای ۶۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سلسیوس در غلظت‌های ppm، ۱۰۰۰، ۲۵۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ نشان می‌دهد.



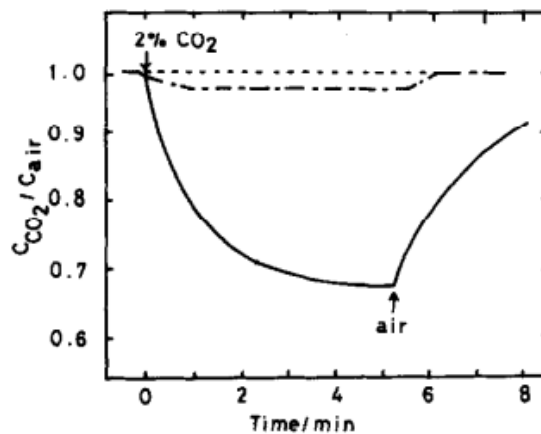
شکل (۳-۱۰) تغییرات ظرفیت در دماهای ۶۰، ۷۰ و ۸۰ برای غلظت‌های مختلف گاز CO₂ [۳۴]

ضرورت یک دمای کارکرد ثابت برای حسگر از این نتایج آشکار است. صرفنظر از آن، سیگنال حسگر در حالتی که مستقیماً گرم شده و یا در حالت تغییر درجه حرارت محیط (حرارت خارجی) مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که پاسخ حسگر در هر دو حالت حرارت مستقیم قطعه و یا حرارت محیطی (غیر مستقیم) یکسان بوده است. اگر چه ساز و کار مورد بحث قرار نگرفته است، ولی به نظر می‌رسد که خواص دی الکتریک لایه حساس آلی توسط جذب گاز CO₂ تغییر پیدا می‌کند. این حسگر مزایای عملکرد در دمای پایین را دارد، اما تداخل رطوبت باید مورد بررسی قرار گیرد. در تحقیقی دیگر، اکسیدهای کامپوزیتی متشکل از تیتانات باریم (BaTiO₃) و اکسیدهای فلزی به عنوان نوع جدیدی از حسگرهای گاز CO₂، بر اساس تغییرات ظرفیت مورد مطالعه قرار گرفته است [۴۶]. جهت تهیه کامپوزیت، تیتانات باریم با اکسیدهای فلزی به صورت مکانیکی با هم مخلوط شده و به صورت قرص‌هایی به قطر ۱۳ میلی‌متر و ضخامت ۱ سانتی‌متر در آورده شده است. با اندود کردن دو طرف قرص به نقره و اتصال سیم‌های پلاتینی به کمک چسب نقره، قطعه حسگر از نوع ساندویچی جهت اندازه‌گیری آماده شده است. شکل (۳-۱۱) تصویر طرح واره ای از این قطعه را نشان می‌دهد.



شکل (۱۱-۳) تصویر طرح واره از قطعه حسگری ساندویچی [۴۶]

اندازه گیری ها در فرکانس 50 kHz انجام گرفته و حساسیت نسبت به گاز دی اکسید کربن به صورت نسبت ظرفیت قطعه حسگری در یک گاز نمونه به همان قطعه در هوا تعریف شده است. اکسید فلزی جهت تهیه کامپوزیت در ابتدا اکسید سرب بوده است. تغییرات ظرفیت در PbO ، BaTiO_3 و کامپوزیت (مخلوط آنها به نسبت مساوی) با قرار گرفتن در معرض ۲ درصد گاز CO_2 در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است.

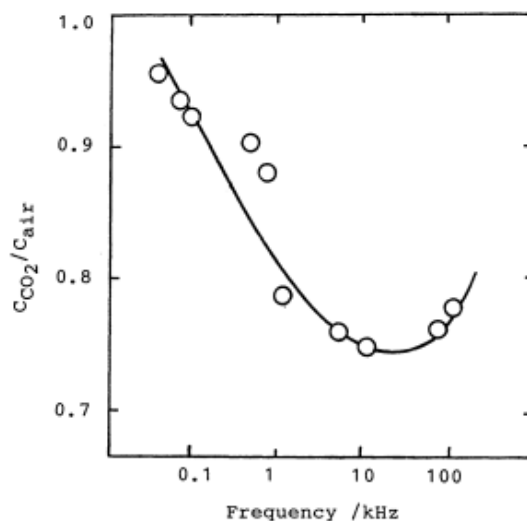


شکل (۱۲-۳) تغییرات ظرفیت قطعه ساخته شده برای تیتانات باریم، اکسید سرب و کامپوزیت در

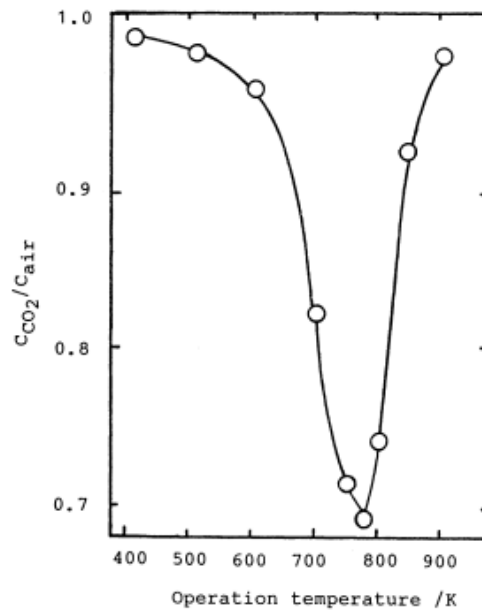
هنگام اعمال ۲ درصد گاز CO_2 [۴۶]

اعمال گاز CO_2 ، ظرفیت BaTiO_3 را تغییر نمی‌دهد، در حالی که کمی کاهش در ظرفیت PbO مشاهده می‌شود. از سوی دیگر، ظرفیت کامپوزیت PbO و BaTiO_3 به طور قابل توجهی با قرار

گرفتن در معرض دو درصد گاز CO₂ کاهش می یابد. تغییر کوچک در ظرفیت PbO هنگام اعمال گاز با کامپوزیت کردن آن با BaTiO₃ تقویت می شود. هنگامی که PbO-BaTiO₃ تحت اعمال دو درصد گاز CO₂ قرار گرفت، ظرفیت به سرعت در حدود ۶۰ ثانیه کاهش یافت (شکل ۳-۱۲). زمان لازم برای دستیابی به هشتاد درصد تغییر در ظرفیت نهایی قطعه حدود ۷۰ ثانیه بوده و ظرفیت پس از توقف اعمال گاز به سطح اولیه بازگشته است. نتایج تحقیق نشان می دهد که، حساسیت قطعه کامپوزیتی PbO-BaTiO₃ به شدت به فرکانس اعمالی سیگنال AC وابسته است. نمودار شکل (۳-۱۳) به خوبی این وابستگی را نشان می دهد.

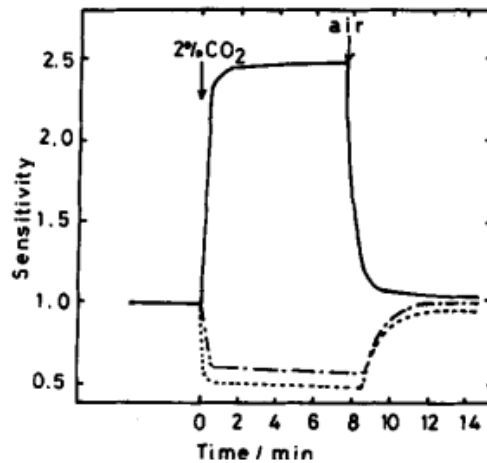


شکل (۳-۱۳) وابستگی فرکانسی حساسیت قطعه کامپوزیتی PbO-BaTiO₃ تحت اعمال ۲ درصد گاز CO₂ [۴۶] با افزایش فرکانس اعمالی حساسیت نیز افزایش می یابد و به یک مقدار بیشینه در ۵۰ کیلوهرتز می رسد. اندازه گیری ها در دمای ۵۰۰ °C انجام گرفته است که دمای فوق العاده بالایی است. شکل (۳-۱۴) وابستگی حساسیت این قطعه کامپوزیتی به دما را نشان می دهد. همانطور که از این شکل پیداست، بیشترین تغییرات ظرفیت و به عبارتی حساسیت بیشینه در دمای ۵۰۰ °C بوده است.



شکل (۳-۱۴) وابستگی دمایی حساسیت کامپوزیت $PbO-BaTiO_3$ به اعمال ۲ درصد گاز CO_2 [۴۶]

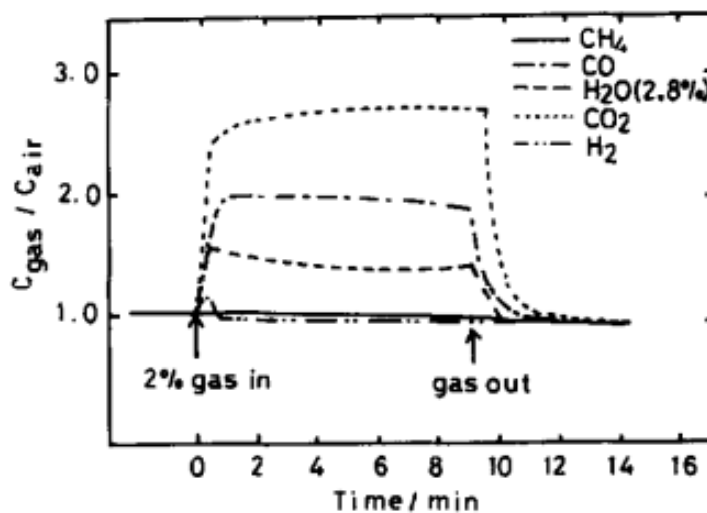
نتایج این گروه تحقیقاتی، نشان می‌دهد که هم حساسیت و هم دمای مطلوب جهت کارکرد قطعه حسگری بر مبنای تغییرات ظرفیت به نوع اکسید کامپوزیت شده با $BaTiO_3$ و نسبت مواد وابسته است [۴۷]. به عنوان مثال بهترین و بدترین پاسخ حسگر خازنی وقتی حاصل شده که به ترتیب از اکسید مس (CuO) و اکسید منیزیم (MgO) استفاده شده است.



شکل (۳-۱۵) وابستگی زمانی ظرفیت، مقاومت و امپدانس قطعه کامپوزیتی $CuO-BaTiO_3$ به اعمال دو درصد گاز

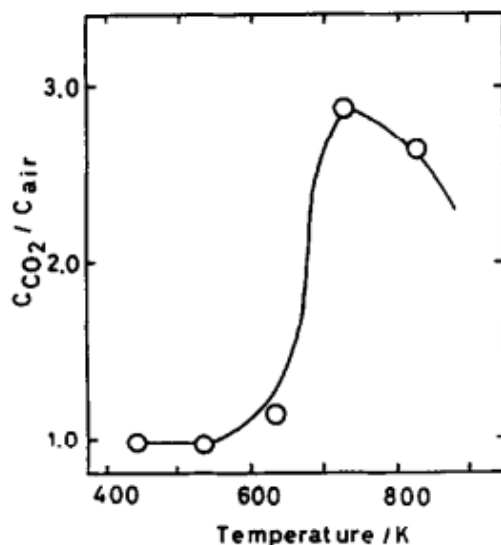
CO_2 [۴۷]

شکل (۳-۱۵) وابستگی زمانی ظرفیت، مقاومت و امپدانس قطعه کامپوزیتی CuO-BaTiO_3 را پس از قرار گرفتن در معرض هوا حاوی دو درصد گاز CO_2 نشان می‌دهد. همانطور که از شکل پیداست، ظرفیت، مقاومت و امپدانس همه به غلظت گاز CO_2 بستگی دارد، اما بیشترین تغییرات مربوط به ظرفیت قطعه پس از اعمال گاز است. بنابراین، CuO-BaTiO_3 ، برای تشخیص دی اکسید کربن با تغییرات ظرفیتی ترجیح داده می‌شود. هشتاد درصد پاسخ بیشینه برای حسگر خازنی فقط ۲۵ ثانیه بوده که شامل زمان ورود هوا به سلول اندازه‌گیری با گاز نمونه نیز است. با قرار گرفتن در معرض هوا، ظرفیت طی مدت ۱۸۰ ثانیه به سطح اولیه بازگشته است. شکل (۳-۱۶) حساسیت قطعه کامپوزیتی CuO-BaTiO_3 به اعمال ۲ درصد از گازهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل (۳-۱۶) حساسیت قطعه کامپوزیتی CuO-BaTiO_3 به اعمال دو درصد از گازهای مختلف [۴۷]

شکل (۳-۱۶) نشان می‌دهد که، تغییرات ظرفیت ناشی از اعمال گاز CO_2 ، بیشتر از سایر گازها در همان غلظت است، بدین معنی که قطعه کامپوزیتی CuO-BaTiO_3 بسیار حساس به گاز CO_2 است و از انتخابگری خوبی در بین گازهای بررسی شده دارد. این ویژگی‌های پاسخ حسگر خازنی به دو درصد گاز CO_2 ، استفاده از آن را برای کاربردهای عملی مناسب می‌سازد. با این حال نقطه ضعفی هم دارد و آن کارکرد در دمای بسیار بالاست. شکل (۳-۱۷) که حساسیت را به صورت تابعی از دمای کارکرد نشان می‌دهد، به خوبی گویای این واقعیت است.



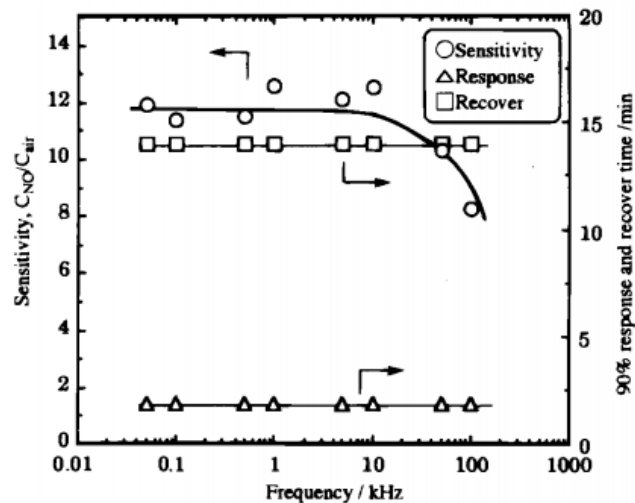
شکل (۳-۱۷) حساسیت قطعه کامپوزیتی CuO-BaTiO_3 به اعمال ۲ درصد گاز CO_2 در دماهای مختلف [۴۷]

همانطور که مشاهده می شود، حساسیت به CO_2 با افزایش دمای کارکرد افزایش می یابد و به بیشترین مقدار در دمای ۷۲۹k می رسد. این گروه حسگرهای ظرفیتی متعددی را مورد پژوهش قرار داده است، بطوریکه گاهی اکسید فلزی تغییر پیدا کرده [۴۸] و یا از ماده پروسکایتی^{۱۸} دیگری جهت ساخت قطعه حسگری کامپوزیتی بر مبنای تغییرات ظرفیت استفاده شده است [۴۹, ۵۰].

کامپوزیت اکسید های فلزی مختلف بر مبنای تغییر در ظرفیت قطعه، جهت تشخیص گاز های NO_x مورد بررسی قرار گرفته است [۵۱]. به عنوان مثال اکسید کبالت و ایندیم پس از مخلوط مکانیکی و تهیه قرص جهت حسگری گازهای NO_x به کار گرفته شد. قطعه به مانند مثال قبل به شکل ساندویچی ساخته شده با این تفاوت که تمام اتصالات و الکتروود ها از جنس پلاتین بوده است. حساسیت، زمان پاسخ و برگشت پذیری کامپوزیت $\text{CoO-In}_2\text{O}_3$ به 100 ppm گاز NO در شکل (۳-۱۸) به صورت تابعی از فرکانس نشان داده شده است. زمان پاسخ و برگشت پذیری تقریباً مستقل از فرکانس بودند. اما حساسیت به 100 ppm گاز NO با کاهش فرکانس، افزایش یافته است، اما تقریباً مستقل از فرکانس کاری در محدوده زیر 10 kHz است. بنابراین، فرکانس پایین تر برای تشخیص NO مطلوب می باشد، اما میزان نویز با کاهش فرکانس عملکرد، افزایش می یابد. در نتیجه، در فرکانس

^{۱۸} Perovskite

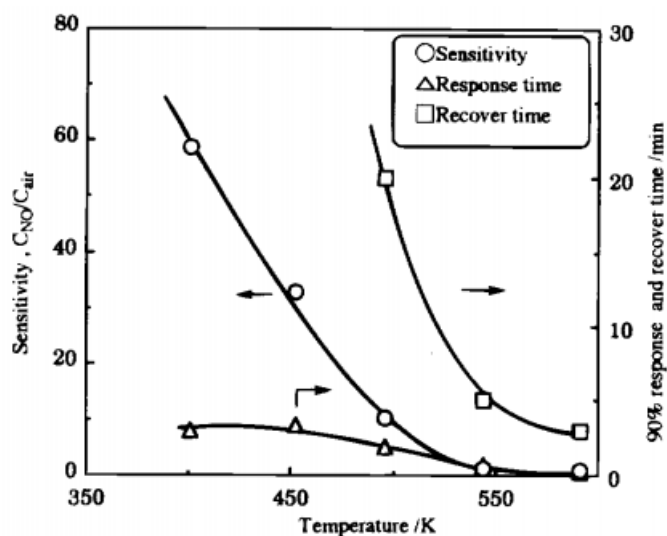
بسیار پایین کارایی قطعه بر اساس نسبت سیگنال به نویز مطلوب نیست، و فرکانس بهینه به نظر می رسد ۱۰ kHz باشد.



شکل (۱۸-۳) وابستگی فرکانسی حساسیت، زمان پاسخ و برگشت پذیری کامپوزیت CoO-In₂O₃ به ۱۰۰ ppm

گاز NO [۵۱]

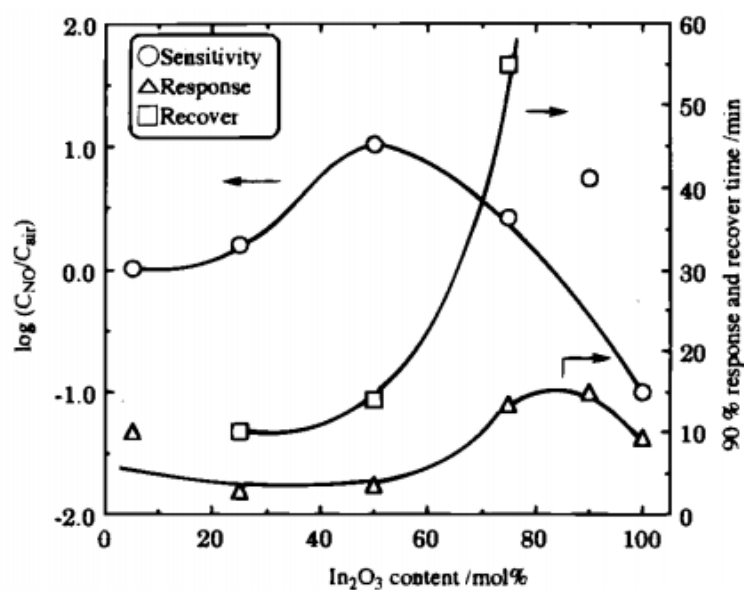
از سوی دیگر نتایج این تحقیق نشان می دهد، حساسیت به NO به شدت به دمای کارکرد بستگی دارد. شکل (۱۹-۳) نشان می دهد که نه تنها حساسیت، بلکه سایر ویژگی های پاسخ حسگر به دمای کاری قطعه کامپوزیتی بستگی شدیدی دارد.



شکل (۱۹-۳) وابستگی دمایی حساسیت، زمان پاسخ و برگشت پذیری کامپوزیت CoO-In₂O₃ به ۱۰۰ ppm

گاز NO [۵۱]

طبق گزارش این گروه [۵۱]، از آنجائیکه مقدار NO جذب شده با کاهش دما افزایش می یابد، حساسیت به NO با کاهش دمای کاری قطعه متعاقبا افزایش یافته و به مقداری برابر با ۵۸ در ۴۰۳K می رسد. از سوی دیگر، شکل (۳-۱۹) نشان می دهد که ۸۰٪ پاسخ در رنج دمایی مورد بررسی در طی مدت ۴ دقیقه حاصل شده است. با این حال، پس از قرار گرفتن در معرض هوا، یک زمان نسبتا طولانی نیاز است تا ظرفیت قطعه کامپوزیتی به سطح اولیه برسد. به طور خاص، ظرفیت حسگر ظرف مدت ۶۰ دقیقه در محدوده دمایی زیر ۴۷۳K به ظرفیت اولیه بازنگشته است. این خصوصیات پاسخ نشان می دهد که تعادل شیمیایی جذب و واجذب (تخلیه) گاز NO به سختی در محدوده دمایی پایین رخ می دهد. اگر چه حساسیت کوچکتر می شود، ولی افزایش دمای کارکرد حسگر برای کاهش زمان پاسخ موثر است. بررسی درصد مولی In_2O_3 در کامپوزیت تهیه شده در شکل (۳-۲۰) نشان می دهد که مطلوبترین حالت جهت حساسیت بالا وقتی است که نسبت های مولی هر دو ماده باهم یکی باشد.

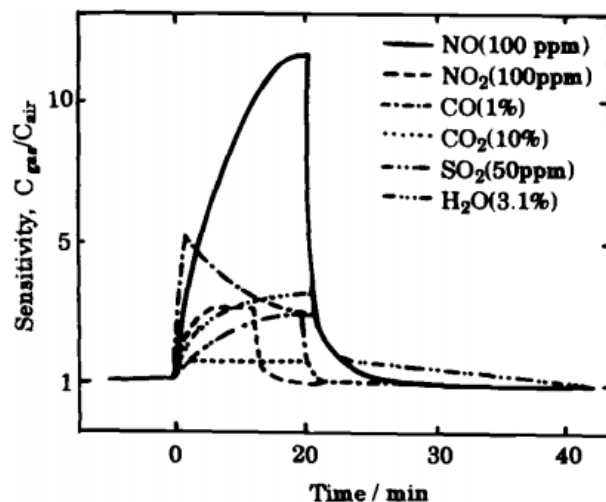


شکل (۳-۲۰) حساسیت، زمان پاسخ و برگشت پذیری کامپوزیت $CoO-In_2O_3$ به گاز NO به صورت تابعی از

درصد مولی In_2O_3 [۵۱]

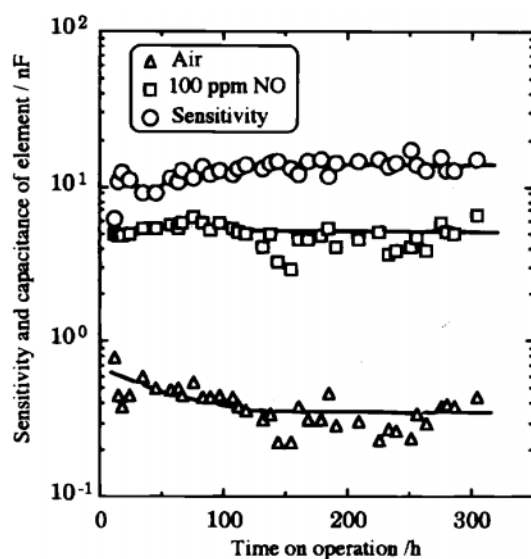
از سوی دیگر، ۸۰٪ پاسخ و زمان برگشت پذیری حسگر خازنی کامپوزیت $CoO-In_2O_3$ تقریبا مستقل از مقدار In_2O_3 در محدوده کمتر از ۵۰ درصد مولی است. با این حال، زمان پاسخ و برگشت پذیری با

افزایش مقدار In_2O_3 در محدوده بالای ۵۰ درصد مولی، بسیار طولانی می باشد. شکل (۳-۲۱) انتخابگری این حسگر خازنی را به چندین گاز با غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد.



شکل (۳-۲۱) حساسیت حسگر خازنی کامپوزیت $\text{CoO-In}_2\text{O}_3$ به چندین گاز با غلظت‌های مختلف [۵۱]

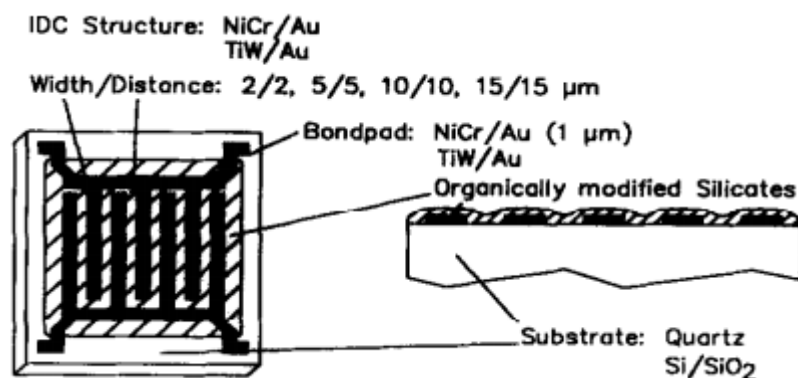
نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت حسگر در اثر اعمال گازهای CO ، CO_2 ، SO_2 ، NO_2 و H_2O افزایش می‌یابد. با این حال، حساسیت قطعه حسگری به این گازها نسبت به NO بسیار کوچک می باشد که نشان از انتخاب گری خوب این حسگر خازنی است. این نتیجه خوب، وقتی تکمیل شد که مشخص گردید حسگر خازنی کامپوزیت $\text{CoO-In}_2\text{O}_3$ از پایداری خوبی برخوردار است.



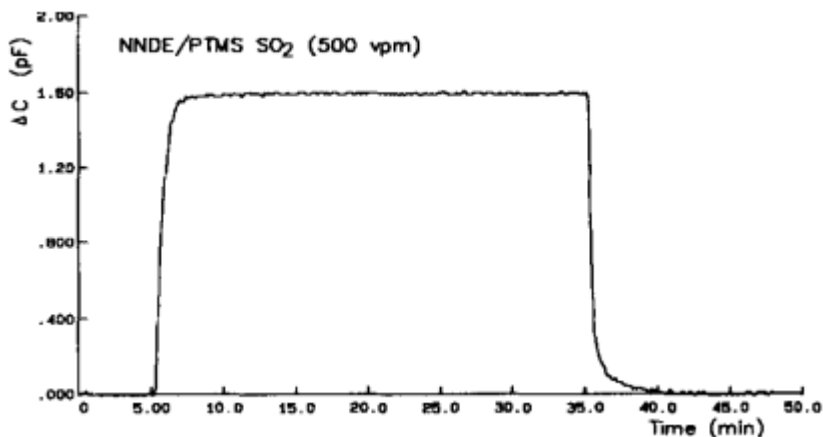
شکل (۳-۲۲) تغییرات حساسیت و همچنین ظرفیت حسگر کامپوزیتی $\text{CoO-In}_2\text{O}_3$ طی مدت ۳۰۰ ساعت [۵۱]

شکل (۳-۲۲) تغییرات حساسیت و همچنین ظرفیت حسگر کامپوزیتی $\text{CoO-In}_2\text{O}_3$ را طی مدت ۳۰۰ ساعت آنالیز نشان می‌دهد. اگرچه در مقدار ظرفیت حسگر تغییرات کوچکی مشاهده می‌شود، ظرفیت حسگر کامپوزیتی در هوا و 100 ppm گاز NO طی مدت ۳۰۰ ساعت به سختی تغییر پیدا می‌کند. از همه جالبتر، حساسیت به NO نیز مستقل از بررسی‌های دوره‌ای بوده است. این نشان می‌دهد که کامپوزیت $\text{CoO-In}_2\text{O}_3$ بسیار پایدار است و تجزیه و تحلیل حسگر می‌تواند در طول یک دوره طولانی انجام شود. برای کاربردهای عملی طولانی مدت، پایداری بسیار مهم است. تحقیقات گسترده‌ای بر روی سایر کامپوزیت‌های اکسیدی نیز صورت گرفته است [۵۲، ۵۳].

در پژوهشی جالب، لین و همکارانش حسگری ظرفیتی بر پایه ماده سیلیکات اصلاح شده جهت حسگری گاز خطرناک اکسید گوگرد (SO_2) ساختند [۵۴]. در این حسگر خازنی از الکترودهای شانه‌ای با فواصل مختلف استفاده شده است که در شکل (۳-۲۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۳) حسگر خازنی از نوع الکترودهای شانه‌ای با لایه سیلیکات اصلاح شده جهت حسگری گاز SO_2 [۵۴]. لایه سیلیکات اصلاح شده به روش سل-ژل تهیه شده است و منظور از کلمه اصلاح شده این است که از دو گروه آمین به عنوان مراکز جاذب SO_2 در سنتز بهره گرفته شده است [۵۴]. شکل (۳-۲۴) پاسخ حسگر (تغییرات ظرفیت با زمان) را به 500 ppm گاز SO_2 نشان می‌دهد.



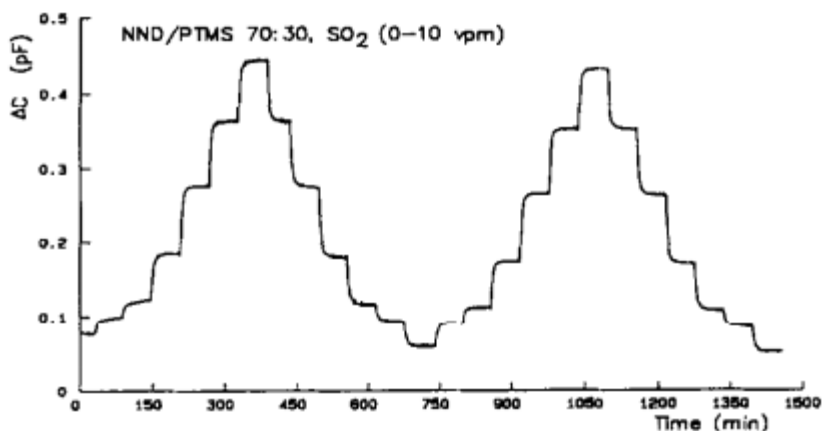
شکل (۳-۲۴) پاسخ حسگر خازنی ساخته شده با الکتروود های شانه ای بر مبنای ماده سیلیکات اصلاح شده به

گاز SO_2 ۵۰۰ ppm [۵۴]

بررسی ها نشان می دهد که زمان پاسخ کمتر از ۲۰ ثانیه با تغییر غلظت گاز از ۰ تا ۵۰۰ ppm است.

شکل (۳-۲۵) پاسخ حسگر (تغییرات ظرفیت با زمان) را به گاز SO_2 با تغییرات غلظت از ۱۰-۰

در بازه های زمانی منظم نشان می دهد.



شکل (۳-۲۵) تغییرات ظرفیت حسگر بر حسب زمان نسبت به غلظت های مختلف گاز SO_2 . نسبت دو گروه آمین به

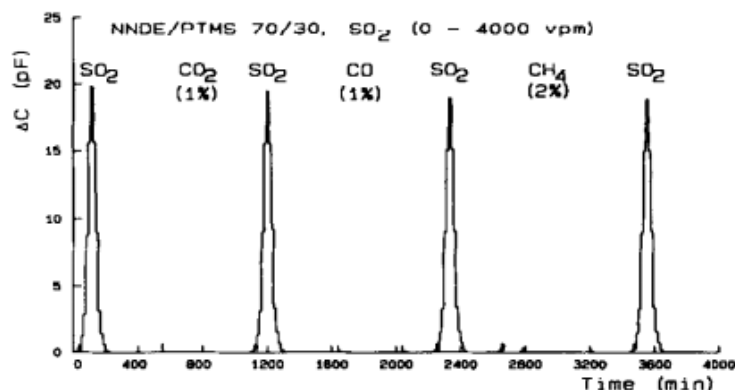
کار رفته ۷۰:۳۰ بوده است. [۵۴]

نتایج اندازه گیری نشان می دهد که حد قابل تشخیص در حدود ۰/۵ ppm بوده است. بررسی انتخاب

گری این حسگر بسیار جالب توجه است. بررسی ها نشان می دهد که حسگر خازنی ساخته شده با

الکتروود های شانه ای بر مبنای ماده سیلیکات اصلاح شده با دو گروه آمین انتخاب گری خوبی دارد

(شکل (۳-۲۶)).



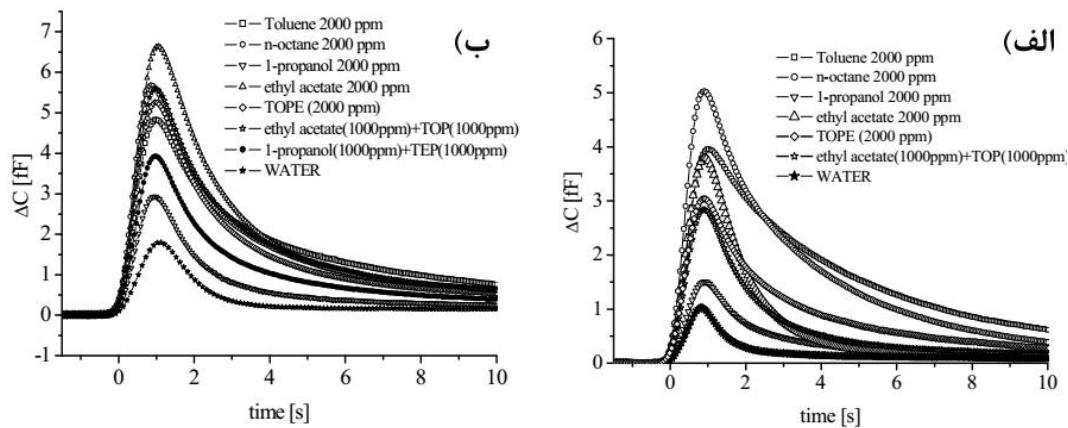
شکل (۳-۲۶) تغییرات ظرفیت حسگر با قرار گرفتن در معرض گاز های مختلف [۵۴]

مطالعه شکل (۳-۲۶) نشان می دهد که حسگر ساخته شده حساسیت متقابلی (قابل توجهی) به CO_2 , CO , CH_4 و NH_3 نشان نمی دهد. بررسی پاسخ حسگر در حضور رطوبت نیز مشخص کرده است که تداخل موثری ایجاد نشده است [۵۴]. اندازه گیری های ظرفیت حسگر در این تحقیق در فرکانس کاری ۱۰kHz و دمای اتاق (30°C) انجام گرفته است، که کارکرد آن در دمای اتاق جالب توجه است.

در پژوهشی جالب، باز هم از یک حسگر خازنی با الکترودهای شانه ای که ماده موثر حسگری از دو نوع پلیمر مختلف بوده است، جهت تشخیص ترکیبات آلی فرار بهره گرفته شده است [۵۵]. حسگرها بر روی شیشه بوروسیلیکات به عنوان زیر لایه، و با الکترودهای Au/Cr توسط فرایند فتولیتوگرافی با ضخامت ۵۰ نانومتر ساخته شده اند. لایه های پلیمری $\text{PDMS}^{۱۹}$ و $\text{POMS}^{۲۰}$ با ضخامت حدود ۵ میکرومتر که روی الکترودها به عنوان ماده فعال حسگری اسپری شده است.

^{۱۹} polydimethyl siloxane

^{۲۰} polyoctylmethyl siloxane

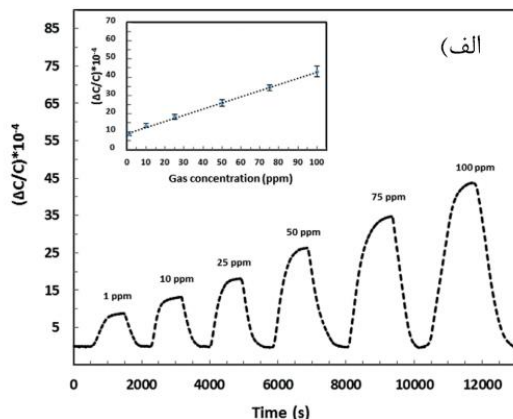
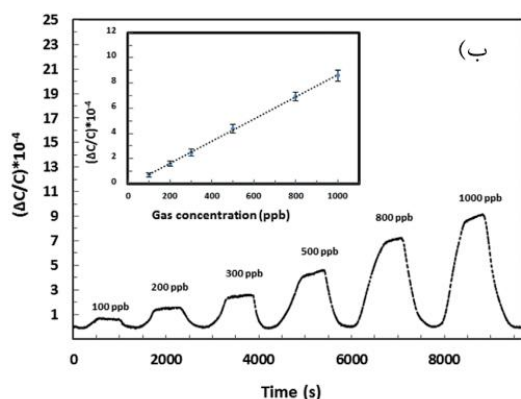


شکل (۳-۲۷) پاسخ حسگر خازنی با الکترودهای شانه‌ای به ترکیبات آلی فرار بر اساس دو ماده پلیمری مختلف. (الف)

PDMS (ب). POMS [۵۵]

شکل (۳-۲۷) پاسخ این دو حسگر را به انواع ترکیبات آلی فرار با غلظت ۲۰۰۰ ppm نشان می‌دهد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که حساسیت ماده حسگری (پلیمر) در هر دو حسگر نسبت به ترکیبات آلی فرار متفاوت است. به عنوان مثال حسگر خازنی بر پایه پلیمر PDMS از حساسیت بیشتری نسبت به اتیل استات در مقایسه با حسگر خازنی بر پایه POMS دارد. از طرف دیگر، شیب منحنی برگشت پذیری در هر دو حسگر متفاوت است. اگر به محور منحنی تغییرات ظرفیت نگاه کنیم، تغییرات ظرفیت در گستره فمتوفاراد (از مرتبه 10^{-15}) است، که برای اندازه ظرفیت مقدار بسیار پایینی است.

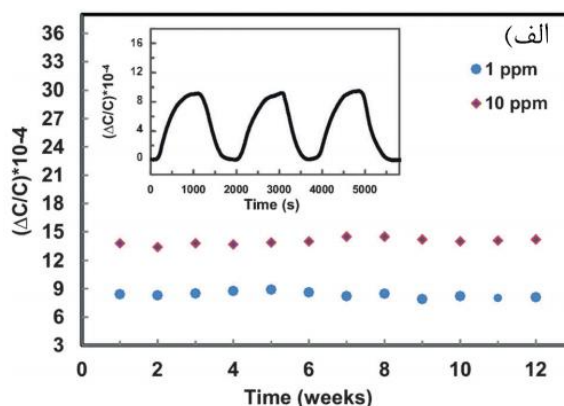
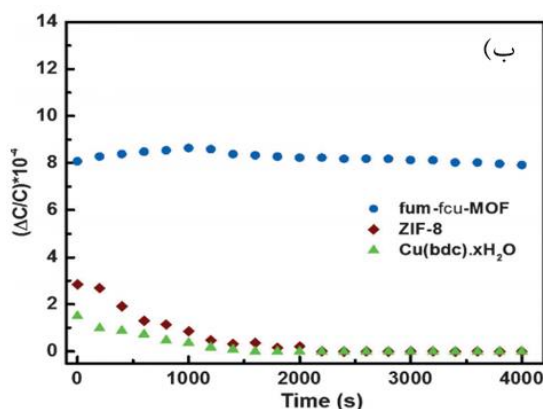
از حسگر خازنی با الکترودهای شانه‌ای برای تشخیص گاز سولفید هیدروژن (H_2S) بر پایه موادی چون چارچوب‌های فلز-آلی نیز استفاده شده است [۲۷]. شکل (۳-۲۸) حساسیت این حسگر را در غلظت‌های بسیار پایین H_2S بر حسب زمان نشان می‌دهد.



شکل (۳-۲۸) حساسیت حسگر بر پایه چارچوب فلز-آلی به گاز H_2S در غلظت‌های مختلف. الف) ۱-۱۰۰ ppm، ب)

۱۰۰-۱۰۰۰ ppb [۲۷]

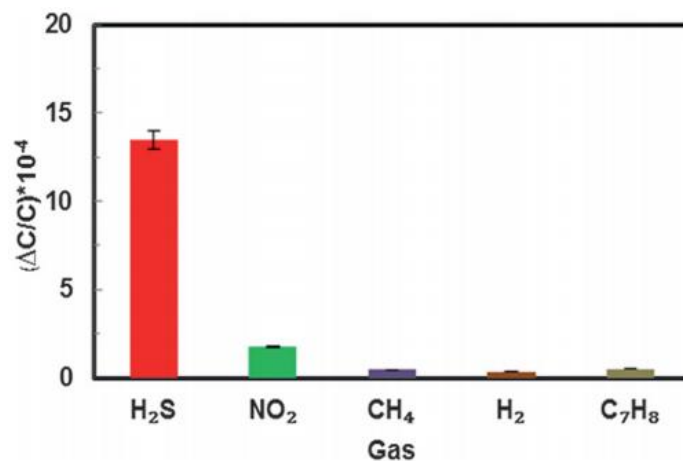
طبق گزارش این گروه، حد تشخیص گاز H_2S در حدود ۶ ppb بوده و پاسخ حسگر همانطور که در شکل (۳-۲۸) نشان داده شده، تقریباً خطی است. بررسی‌های پایداری حسگر وقتی که از دیگر چارچوب‌های فلز-آلی استفاده شده در شکل (۳-۲۹) به تصویر کشیده شده است. این شکل به خوبی نشان می‌دهد که نوع ماده به کار رفته در قابل اعتماد بودن یک حسگر به مرور زمان تاثیرگذار است، بطوریکه دو حسگر خازنی بر پایه دو ماده دیگر استفاده شده بعد از طی مدتی پایداری خود را از دست داده اند. این در حالی است که چارچوب فلز-آلی به کار رفته اولیه در ساخت حسگر همچنان بعد از هفته‌ها پایدار است.



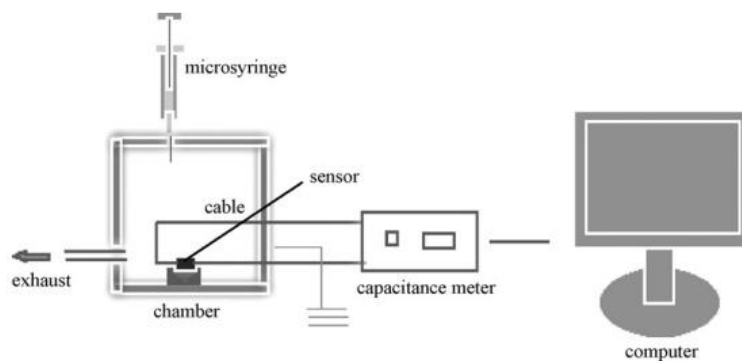
شکل (۳-۲۹) پایداری حسگر خازنی بر حسب زمان، الف) چارچوب فلز-آلی fum-fcu-MOF، ب) ZIF-8 و

$Cu(bdc).xH_2O$ [۲۷]

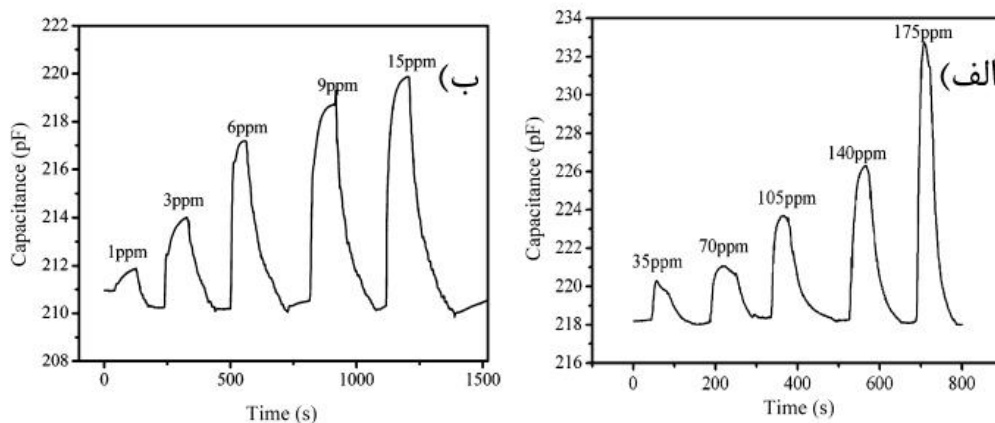
شکل (۳-۳۰) میزان انتخاب گری حسگر به گاز H₂S نسبت به ۱۰ ppm از گاز های مختلف را نشان می دهد. این شکل نشان می دهد که حساسیت نسبت به سایر گاز ها نیز وجود دارد که به مراتب بسیار کمتر از پاسخ این حسگر به گاز H₂S است.



شکل (۳-۳۰) بررسی انتخاب گری حسگر به گاز H₂S نسبت به ۱۰ ppm از گاز های مختلف [۲۷] در پژوهشی دیگر از نالوله های کربنی برای تشخیص گاز خطرناک آمونیاک (NH₃) و فرمیک اسید (HCOOH) بر اساس تغییر ظرفیت حسگر، استفاده شده است [۵۶]. نحوه چیدمان برای اندازه گیری تغییرات ظرفیت را می توانید در شکل (۳-۳۱) مشاهده کنید.



شکل (۳-۳۱) چیدمان به کار رفته جهت آنالیز حسگری با نانولوله های کربنی [۵۶] شکل (۳-۳۲) تغییرات ظرفیت حسگر نانولوله کربنی نسبت به زمان در غلظت های مختلف گاز آمونیاک و اسید فرمیک را نشان می دهد.

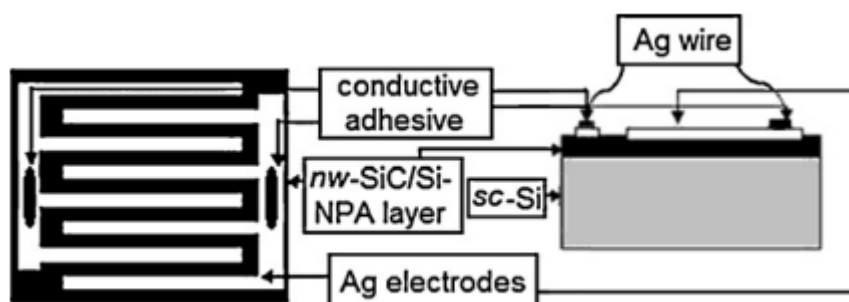


شکل (۳-۳۲) پاسخ حسگر نانولوله کربنی نسبت به غلظت‌های مختلف گازهای الف) فرمیک اسید

و ب) آمونیاک [۵۶]

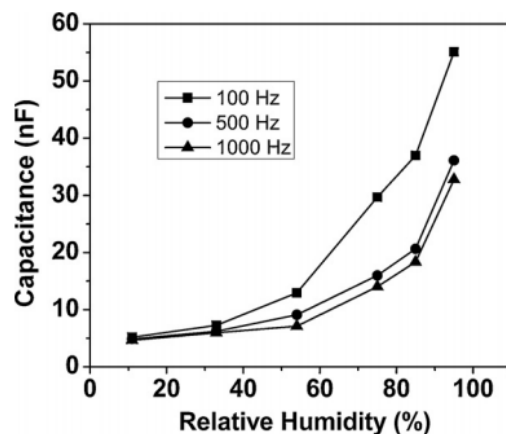
شاید به نظر برسد که حسگر نسبت به هر دو یک پاسخ را نشان می‌دهد، در حالی که غلظت دو گاز کاملاً متفاوت است و حساسیت نسبت به آمونیاک در یک غلظت ثابت به مراتب بیشتر است. وقتی که گاز تزریق می‌شود، ظرفیت حسگر به تدریج افزایش می‌یابد و در نهایت به مقدار نسبتاً پایداری می‌رسد. هنگامی که تزریق متوقف و تخلیه صورت می‌گیرد، ظرفیت با زمان کاهش می‌یابد و به ظرفیت پایه می‌رسد. پاسخ حسگر قابل بازیابی و پایدار است. اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق و رطوبت حدود ۳۰٪ انجام گرفته است.

این بخش را با ذکر مثالی از حسگر خازنی جهت کاربردهای رطوبتی بر پایه نانو سیم‌های SiC بر روی سیلیسیوم نانو متخلخل به پایان می‌بریم. طرح واره این قطعه حسگری در شکل (۳-۳۳) نشان داده شده است [۵۷].



شکل (۳-۳۳) تصویر طرح واره قطعه حسگری بر پایه نانو سیم‌های SiC بر روی سیلیسیوم نانو متخلخل [۵۷]

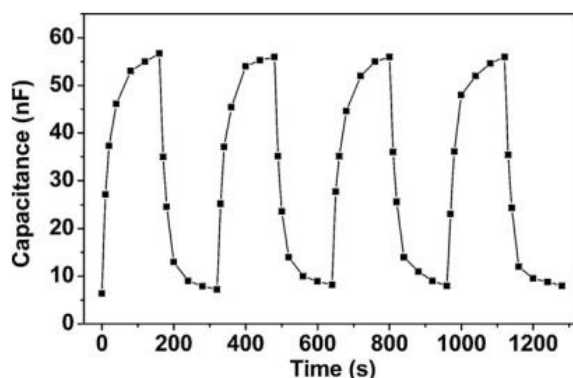
الکترودهای شانه ای بر روی سطح لایه حسگری به کمک تبخیر حرارتی لایه نشانی شده است. شکل (۳-۳۴) تغییرات ظرفیت را به صورت تابعی از مقدار رطوبت در سه فرکانس مختلف در دمای اتاق نشان می‌دهد.



شکل (۳-۳۴) تغییرات ظرفیت به صورت تابعی از مقدار رطوبت در سه فرکانس مختلف در دمای اتاق [۵۷]

شکل (۳-۳۴) نشان می‌دهد که با افزایش رطوبت ظرفیت نیز تواما افزایش پیدا کرده است از طرفی هر چه فرکانس آنالیز پایین‌تر بوده، تغییرات ظرفیت به مراتب بیشتر بوده است و حاکی از این نقطه دارد که پاسخ حسگر به فرکانس اعمالی بستگی دارد.

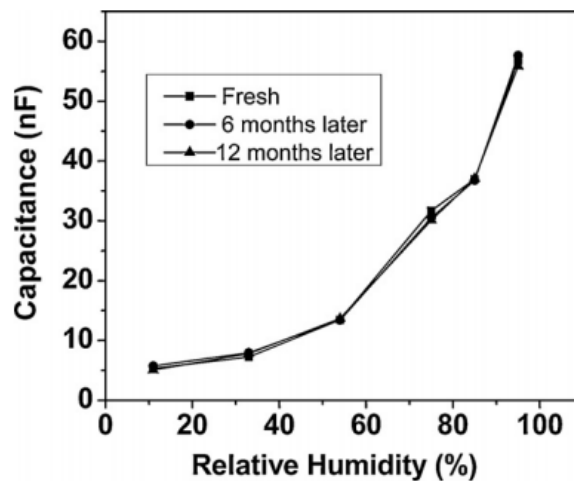
شکل (۳-۳۵) پاسخ حسگر را به تغییرات رطوبت از ۱۱٪ به ۹۵٪ درصد در فرکانس ۱۰۰Hz در چهار چرخه نشان می‌دهد.



شکل (۳-۳۵) پاسخ حسگر را به تغییرات رطوبت از ۱۱٪ به ۹۵٪ درصد در فرکانس ۱۰۰Hz

در چهار چرخه مختلف [۵۷]

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که حساسیت این حسگر در مقایسه با فقط لایه تخلخل سیلیسیوم حدود چندین برابر شده است، بدین معنی که نانوسیم های SiC سایت های فعال زیادی را در دسترس بخار آب جذب شده در سطح آن قرار داده است. جالب آنکه حسگر ساخته شده بعد از گذشت یکسال همچنان همان پاسخ اولیه را داراست و نشان از پایداری خوب این حسگر خازنی دارد (شکل (۳-۳۶)).



شکل (۳-۳۶) پاسخ قطعه حسگری بر پایه نانو سیم های SiC بر روی سیلیسیوم نانو متخلخل

در دوره های مختلف [۵۷]

واضح است که مجال مرور همه پژوهش های انجام شده در زمینه حسگر های ظرفیتی در اینجا نیست و برای مطالعه بیشتر می توان به مقالات مروری، که در مراجع [۵۸] ذکر شده رجوع کرد.

فصل ۴

سنتز و روش اندازه گیری داده ها

۴-۱ سنتز نانوکامپوزیت بر پایه فتالوسیانین و پیرول

مواد مورد استفاده برای این سنتز به شرح زیر می باشد:

۱- حلال متیل پیرولیدون (NMP)

۲- مونومر پیرول

۳- پودر برموا آلومینیوم فتالوسیانین (BrAIPc)

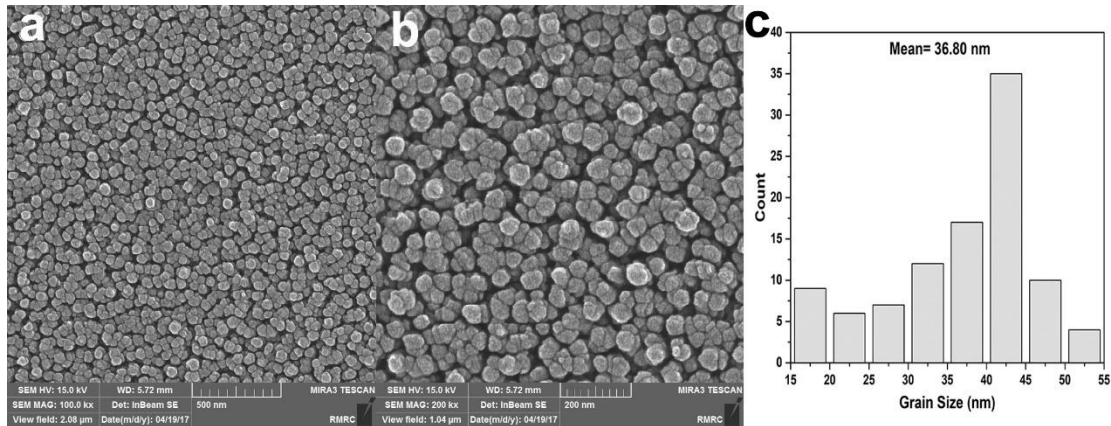
۴- آمونیوم پروکسی دی سولفات (APS)

در انجام سنتز هر کجا که لازم شده از آب دوبار تقطیر استفاده شده است

۴-۱-۱ روش سنتز

سنتز نانوکامپوزیت پیرول و فتالوسیانین به صورت شیمیایی و در حلال NMP و آب مقطر (DIW) به نسبت ۱:۱ انجام گرفته است. نسبت جرمی پیرول به برموا آلومینیوم فتالوسیانین به صورت ۱:۴ بوده است. ابتدا یک مقدار مشخصی از BrAIPc (۰,۰۸ گرم) به حلال اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه با هم زن مغناطیسی هم خورد و سپس مونومر پیرول (۴/۷۴ mmol) به صورت قطره-قطره به مخلوط فوق در حین هم زدن اضافه گردید. پس از ۳۰ دقیقه هم زدن، ۰/۱۰۸ گرم APS که به طور جداگانه در حلال حل شده بود به مخلوط جهت آغاز واکنش پلیمریزاسیون به صورت قطره ای اضافه گردید. پس از اضافه کردن APS، مخلوط بلافاصله شروع به تغییر رنگ سیاه می دهد و رفته رفته به تیرگی آن اضافه شده در نهایت کاملاً سیاه می شود، که نشان از پلیمریزه شدن مونومر پیرول دارد. واکنش در دمای اتاق انجام گردید، و با همزن مغناطیسی به مدت ۶ ساعت به طور مداوم مخلوط گردید. جهت تکمیل واکنش پلیمریزاسیون محلول بدون مزاحمتی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق رها شد. پس از طی این مدت، رسوب حاصل به کمک فیلتراسیون جمع آوری گردیده، و با آب دیونیزه شستشو داده شد. رسوب بدست آمده که کاملاً سیاه رنگ است، در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت در شرایط طبیعی هوا خشک گردید. این پودر را به عنوان ماده اصلی

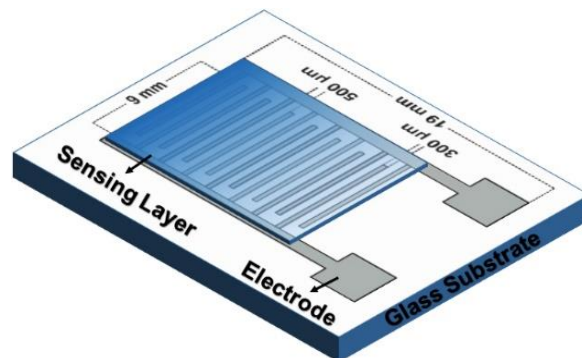
جهت لایه نشانی (به روش رسوب فیزیکی فاز بخار به کمک دستگاه تفنگ الکترونی^{۲۱}) بر روی الکتروود جهت ساخت قطعه حسگری در تیوب در بسته قرار دادیم. تصاویر FESEM از لایه نانوکامپوزیت تهیه شده به همراه توزیع اندازه دانه ها در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱) تصویر FESEM از لایه نانوکامپوزیتی لایه نشانی شده به روش EB-PVD. (a) مقیاس ۵۰۰ nm، (b) مقیاس

۲۰۰ nm (c) توزیع اندازه دانه ها

شکل (۴-۲) تصویر طرح واره ای از قطعه آماده شده جهت آنالیز را نشان می دهد.



شکل (۴-۲) تصویر طرح واره ای از قطعه آماده شده

لایه کامپوزیتی به ضخامت حدود ۱۵۰ nm بر روی الکتروودهای شانه ای از جنس آلومینیوم (ضخامت ۵۰ nm) تهیه شده است. بعد از لایه نشانی، سیم های رسانای مس (مقاومت ۳ Ω) به کمک چسب رسانای نقره در محل مورد نظر چسبانده شدند. به این ترتیب اولین قطعه ما برای آنالیز آماده گردید.

^{۲۱} Electron Beam Gun-Physical Vapor Phase Deposition

لازم به توضیح است که جهت تهیه الکترودهای شانه‌ای، از ماسکی که قبلاً به کمک لیزر برش داده شده، بهره گرفتیم. بدین ترتیب، به کمک طراحی الگوی الکترودهای شانه‌ای بر روی ماسک، ابتدا الکترودها از جنس آلومینیوم به کمک به روش رسوب فیزیکی فاز بخار به کمک دستگاه تفنگ الکترونی تهیه گردید و در مرحله دوم لایه نانوکامپوزیت بر روی الکترودها با ماسک گذاری مناسب (جهت عدم پوشش پدهای الکتریکی تعبیه شده بر روی الکترودها) لایه نشانی شد.

۴-۲ سنتز نانوکامپوزیت بر پایه فتالوسیانین و آنیلین

در سنتز نانوکامپوزیت فتالوسیانین و آنیلین از CTAB^{۲۲} به عنوان سورفکتانت بهره گرفتیم.

۴-۲-۱ روش سنتز

مواد مورد نیاز:

۱- مونومر آنیلین (Aniline)

۲- برم آلومینیوم فتالوسیانین (BrAlPc)

۲- آمونیوم پروکسی دی سولفات (APS)

۳- ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB)

۴- اسید هیدروکلریک (HCl)

در این سنتز مقدار معینی سورفکتانت CTAB ابتدا در NMP:DIW به مدت حدود ۱۰ دقیقه هم زده می شود. سپس مونومر آنیلین که در ۱۰ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۱ مولار حل شده یکبار به مخلوط اضافه می کنیم. پس از مدتی مقدار معینی پودر BrAlPc را به مخلوط فوق اضافه کرده و به کمک حمام آب یخ تا دمای °C ۵-۰ خنک می کنیم. پس از مدت ۳۰ دقیقه، جهت انجام واکنش پلیمریزاسیون مقداری APS که قبلاً در ۱۰ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۱ مولار حل شده و خنک گردیده است، به مخلوط فوق اضافه می کنیم. بعد از یک دقیقه تغییر رنگ محلول از آبی به آبی تیره شروع شده و رفته رفته تیره تر می شود. همزدن را متوقف کرده و بدون مزاحمتی آن را به مدت ۱۲

^{۲۲} cetyltrimethylammonium bromide

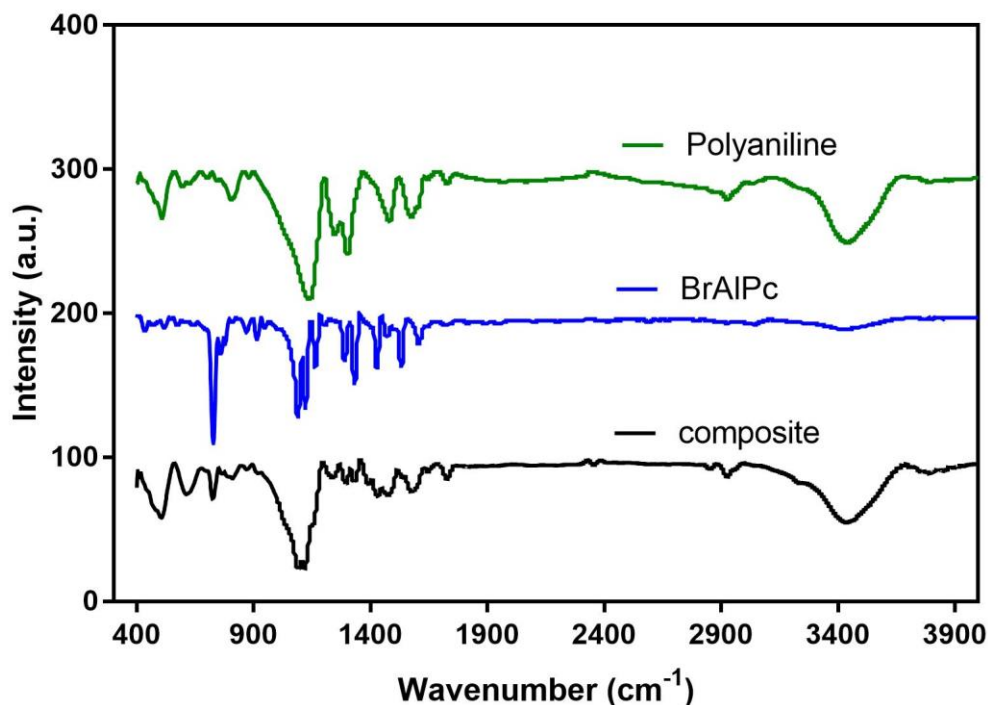
ساعت جهت کامل شدن واکنش رها می کنیم. در نهایت رسوب حاصل را فیلتر کرده و بعد از چند بار شستن با آب مقطر و اتانول و در ادامه خشک کردن در دمای اتاق به مدت ۶ ساعت، در داخل دسیکاتور قرار می دهیم.

مراحل این سنتز در شکل (۳-۴) نشان داده شده است:



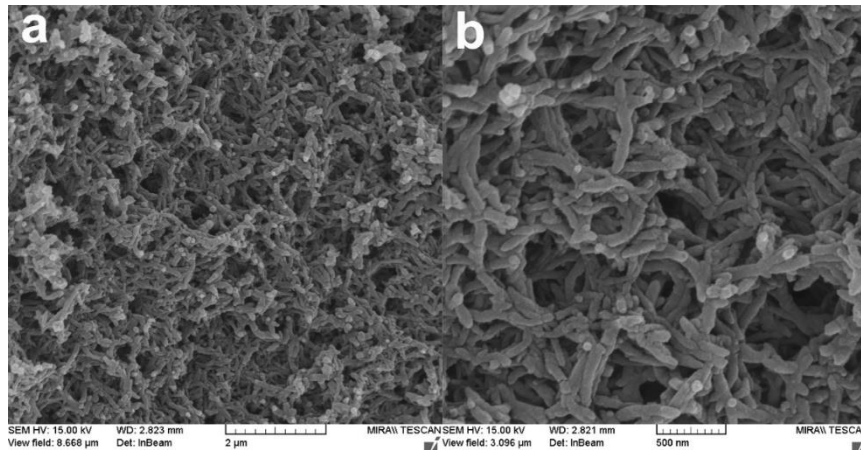
شکل (۳-۴) سنتز نانوکامپوزیت فتالوسیانین و آنیلین در حمام آب یخ در حضور CTAB

شکل (۴-۴) تصویر FT-IR تهیه شده از پودر نانوکامپوزیت را نشان می دهد.



شکل (۴-۴) تصویر FTIR از نمونه پودری PANi، BrAIPc و نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc

مقادیری از پودر بعد از پخش کردن در اتانول بر روی زیر لایه‌ی شیشه‌ای با قطره چکان برای گرفتن تصاویر FESEM آماده گردید. شکل (۴-۵) تصاویر FESEM از نانوکامپوزیت تهیه شده را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۵) تصویر FESEM از نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc با بزرگنمایی‌های مختلف

پودر سیاه تیره رنگ بدست آمده بعد از پخش کردن در مقداری اتانول، جهت آنالیز حسگری به روش drop casting بر روی الکتروده‌های تهیه شده، لایه نشانی شد.

۳-۴ سنتز نانوساختارهای BrAlPc

سنتز نانوساختارهای BrAlPc به روش رسوب فیزیکی فاز بخار ($PVT^{۲۳}$) انجام شد. تهیه این نانوساختارها برای اولین بار بر پایه این مشتق فتالوسیانین صورت می‌گیرد. سنتز به مانند روش معمول رسوب شیمیایی فاز بخار ($CVD^{۲۴}$) است با این تفاوت که واکنش شیمیایی در این سنتز انجام نمی‌گیرد. تصویر طرح واره و دستگاه رسوب بخار شیمیایی ریلی ($RS-CVD^{۲۵}$) که در این سنتز مورد استفاده قرار گرفته در شکل‌های زیر نشان داده شده است.

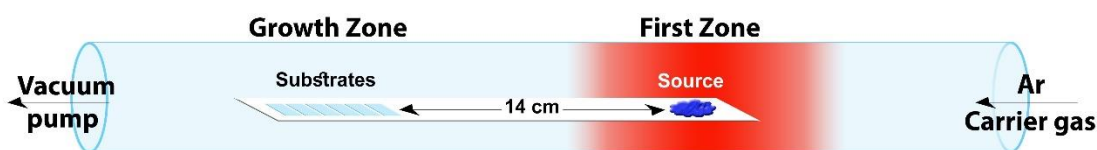
^{۲۳} Physical Vapor Phase Transport

^{۲۴} Chemical Vapor Phase Transport

^{۲۵} Rail Sliding-Chemical Vapor Deposition



شکل (۴-۶) دستگاه رسوب بخار شیمیایی ریلی RS-CVD



شکل (۴-۷) تصویر طرح واژه از سنتز نانوساختارهای BrAlPc به روش رسوب فیزیکی فاز بخار

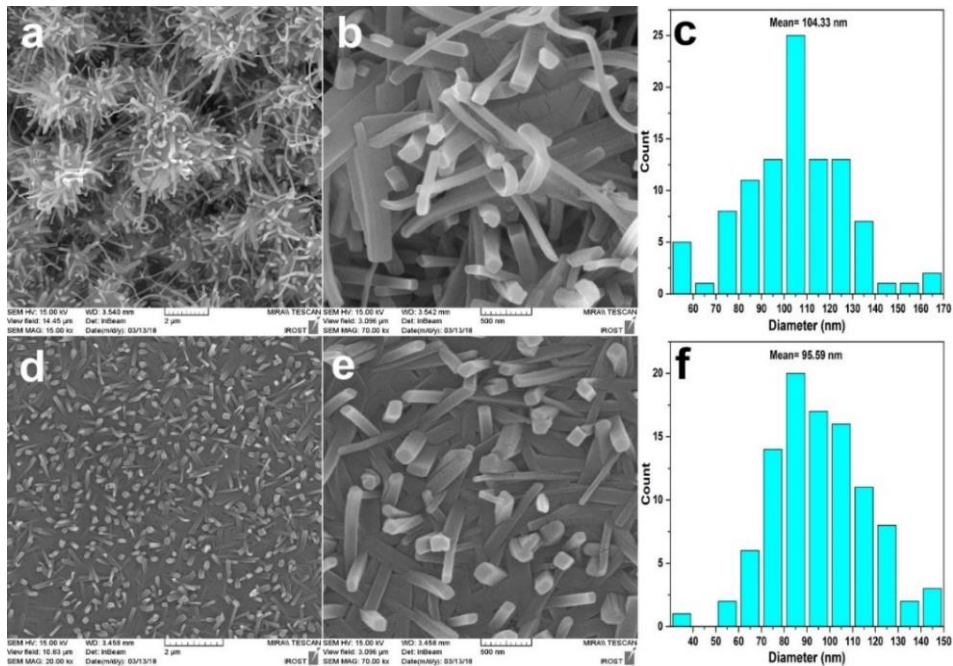
مراحل سنتز به طور خلاصه به صورت زیر است:

پس از تخلیه هوای لوله کوارتز و رسیدن به فشار 2 Pa ، درجه حرارت ناحیه اول به کمک المنت حرارتی که دمای آن از طریق PID^{۲۶} کنترل می شود، در عرض ۳ ساعت به 550°C رسانده می شود. قبل از رسیدن به این درجه حرارت، گاز Ar به عنوان گاز انتقال دهنده با خلوص بالا با نرخ 27 sccm به 250°C در دمای 500°C به داخل لوله تزریق می شود. در دمای تبخیری 550°C ، بخار BrAlPc به وسیله گاز Ar به قسمت پایین لوله کوارتز (منطقه رشد) منتقل شده و نانوساختارهای BrAlPc در روی بسترهای شیشه ای و الکتروود شانه ای رشد پیدا می کنند. در این سنتز، درجه حرارت در دمای

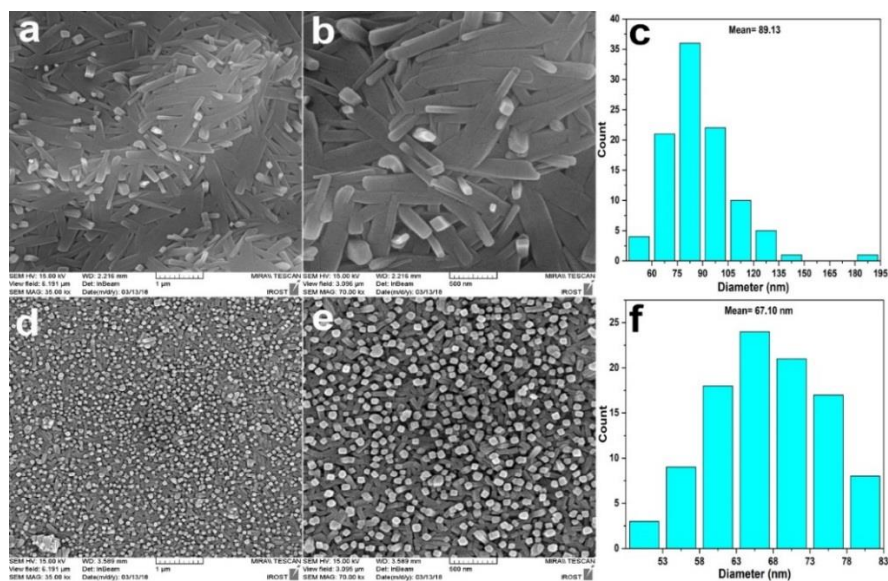
^{۲۶} proportional-integral-derivative

^{۲۷} standard cubic centimeters per minute

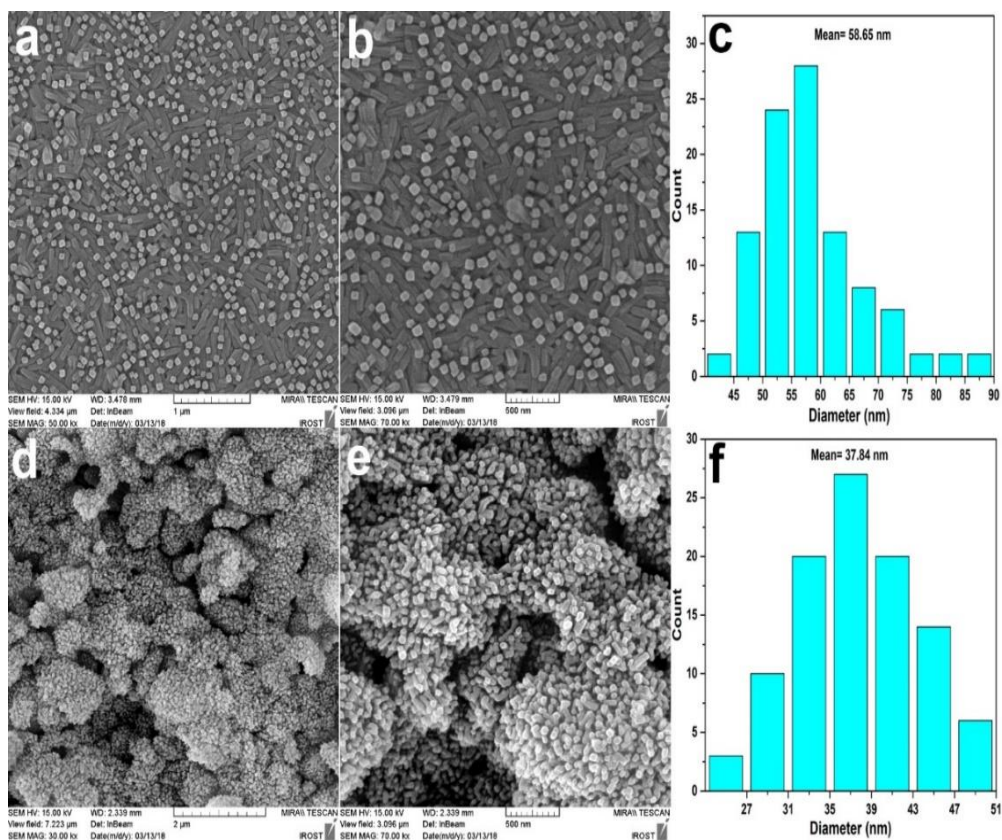
پیک (550°C) به مدت ۲۵ دقیقه (زمان رشد) نگهداری شد. در نهایت، نمونه ها به طور طبیعی در دمای اتاق خنک شده و از داخل لوله جهت آنالیز بیرون آورده شدند. تصاویر FESEM از نمونه ها در فواصل مختلف به همراه توزیع اندازه قطر در شکل های زیر نشان داده شده است.



شکل (۴-۸) تصویر FESEM از BrAlPc رشد داده شده در فواصل مختلف (a، ۱.۴cm، b) ۱.۶cm. توزیع اندازه قطرهای متناظر با هر فاصله نیز در سمت راست هر تصویر گنجانده شده است.



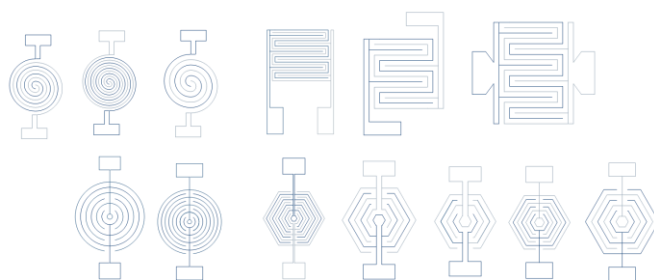
شکل (۴-۹) تصویر FESEM از BrAlPc رشد داده شده در فواصل مختلف (a، ۱.۸cm، b) ۲.۰cm. توزیع اندازه قطرهای متناظر با هر فاصله نیز در سمت راست هر تصویر گنجانده شده است.



شکل (۴-۱۰) تصویر FESEM از BrAlPc رشد داده شده در فواصل مختلف، (a) ۲۲cm، (b) ۲۴cm. توزیع اندازه قطرهای متناظر با هر فاصله نیز در سمت راست هر تصویر گنجانده شده است.

۴-۴ نحوه تهیه الکترودها

ساخت الکترودهای شانه ای بوسیله تهیه ماسک های مختلف صورت گرفته است. این ماسک ها به کمک برش لیزری در شکل های متفاوت تهیه شده اند. طرح این قالب ها در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است.

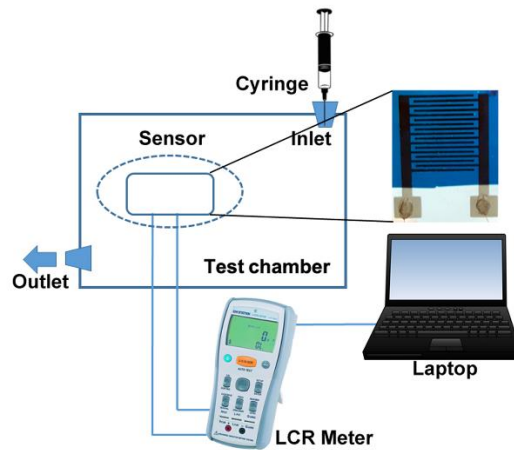


شکل (۴-۱۱) قالب های طراحی شده در نرم افزار اتوکد جهت برش لیزری

الکترودها از جنس آلومینیوم به کمک دستگاه لایه نشانی تفنگ الکترونی به کمک این قالب ها با قرار گرفتن بر روی زیر لایه شیشه ای تهیه شدند. با توجه به پهنای پرتوی لیزر، ایجاد فواصل الکترودی کوچکتر در این روش میسر نیست. از این رو برای کاهش هزینه ساخت الکترودهای شانه ای، با طراحی های جدید، الکترودهای دیگری نیز به روش چاپ مداری بر روی زیر لایه انعطاف پذیر تهیه شدند.

۴-۵ دستگاه ها و روش آنالیز

به طور کلی چیدمان جهت آنالیزهای حسگری به شکل زیر بوده است.



شکل (۴-۱۲) طرح واره ای از چیدمان طراحی شده جهت آنالیز حسگری

جهت آنالیز قطعات حسگری از دستگاه LCR Meter (LCR-916, GW Instek, Goodwill Instrument Company Ltd., Tiawan) دارای فرکانس های اندازه گیری ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۰۰۰، ۱۰۰۰۰، ۱۰۰۰۰۰ هرتز، استفاده شده است.



شکل (۴-۱۳) تصویر چیدمان طراحی شده جهت آنالیز های قطعات حسگری خازنی

همانطور که در شکل (۴-۱۳) نشان داده شده، نحوه انجام آزمون به صورت زیر بوده است.

پس از لایه نشانی ماده مورد نظر بر روی الکترودهای تهیه شده، سیم های رسانای مس به کمک چسب رسانای نقره و یا به کمک لحیم کاری (برای الکترودهای تهیه شده به روش مدار چاپی) به الکترودها چسبانده شدند. سپس قطعه مورد نظر در محفظه ای با حجم ۴ لیتر قرار داده شد. جهت آنالیز پاسخ حسگر ساخته شده، گازهای مورد نظر به کمک یک سرنگ به محفظه تزریق و تغییرات ظرفیت به کمک دستگاه LCR Meter رصد شده و ثبت می گردد.

گاز های مورد آزمون شامل موارد زیر بوده است:

۱- گاز سولفید هیدروژن

۲- گاز متان

۳- ترکیبات آلی فرار مثل استون و اتانول

کلیه اندازه گیری ها در دمای اتاق ($28 \sim ^\circ\text{C}$) و رطوبت بین ۱۵-۲۰ درصد انجام گرفته است. تصاویر از سطح لایه های تهیه شده به کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (TESCAN, MIRA II-III) تهیه شده است. طیف FTIR و UV-Visible به ترتیب به کمک دستگاه (Thermo, USA) و (Lambda1050 spectrophotometer, Perkin Elmer) انجام شده است. جهت سنتز نانو ساختارهای BrAlPc به روش PVT از سیستم RS-CVD (NANOSAT CO., I.R.I) که

در شکل (۴-۶) نشان داده شده، استفاده گردید. نتایج اندازه گیری و آنالیز داده های بدست آمده در

فصل پنجم مورد بررسی قرار می گیرد.

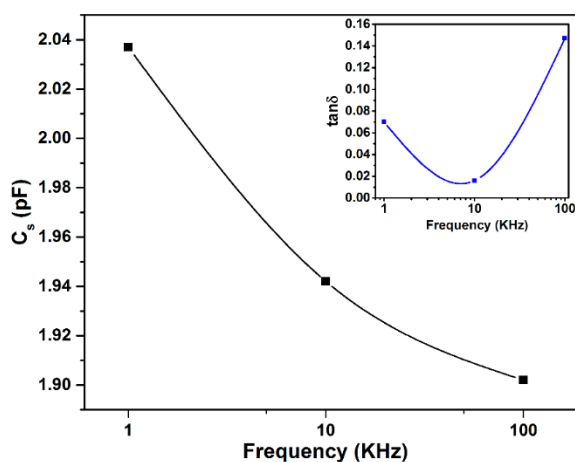
فصل ۵

نتایج و تحلیل داده ها

۵-۱ نانوکامپوزیت پیرول-برموآلومینیوم فتالوسیانین (PPy/BrAlPc)

همانطور که در فصل قبل اشاره کردیم، لایه‌ی نازکی از این نانوکامپوزیت بر روی الکترودهای شانه‌ای از جنس آلومینیوم تهیه شد. شکل (۴-۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح این لایه را در بزرگنمایی‌های مختلف به همراه توزیع اندازه دانه‌ها را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که لایه‌های نازک نانوکامپوزیت، یکنواخت، دانه‌ای، به طور کروی شکل و بدون شکاف در سطح است. همانطور که در نمودار توزیع اندازه دانه‌ها در شکل (۴-۱) نشان داده شده اندازه دانه‌ها در محدوده ۱۵-۵۵ nm بوده و میانگین اندازه‌ی دانه‌ها در حدود ۳۷nm می‌باشد. این توزیع بر مبنای اندازه‌گیری از ۱۰۰ نمونه روی سطح لایه رسم شده است.

پیش از اندازه‌گیری تغییرات ظرفیت قطعه در حضور گاز H_2S ، تغییرات ظرفیت قطعه حسگری در فرکانس‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۵-۱) تغییرات ظرفیت و عامل اتلاف را بر حسب فرکانس در دمای اتاق نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که از یک سو ظرفیت با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد و از طرف دیگر در تغییرات عامل اتلاف با فرکانس، کمینه مشاهده می‌شود. بدین معنی که عامل اتلاف ابتدا با تغییر فرکانس از ۱kHz به ۱۰kHz کاهش یافته و با تغییر فرکانس به ۱۰۰kHz افزایش می‌یابد.



شکل (۵-۱) تغییرات ظرفیت و عامل اتلاف ساخته شده بر حسب فرکانس. تغییرات عامل اتلاف در گوشه تصویر نشان داده شده است.

رفتار مشاهده شده در تغییرات ظرفیت و عامل اتلاف با فرکانس، توافق کیفی نزدیکی با مدل پیشنهادی گاسوامی-گاسوامی [۲۲]، دارد. طبق مدل گاسوامی-گاسوامی، بر طبق دو رابطه زیر، ظرفیت وابسته به فرکانس با افزایش آن کاهش یافته و به یک مقدار ثابت میل می کند و در تغییرات عامل اتلاف با فرکانس کمینه مشاهده می شود.

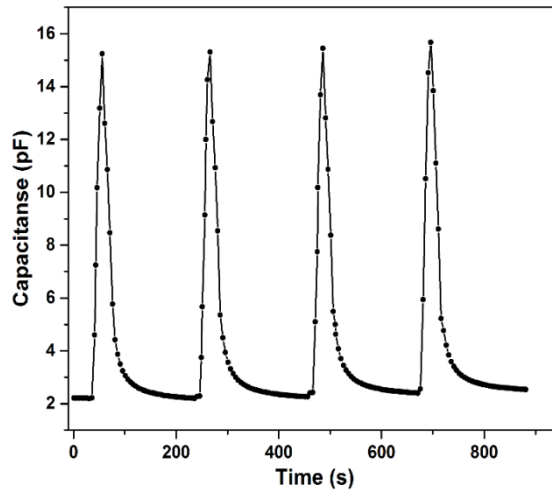
$$C_s = C + \frac{1}{\omega^2 R^2 C} \quad (5-1)$$

$$\tan\delta = \frac{1 + \frac{r}{R}}{\omega RC} + \omega r C \quad (5-2)$$

که در اینجا، C ظرفیت، R مقاومت بالک، r مقاومت الکترو، ω فرکانس اعمالی به قطعه و $\tan\delta$ عامل اتلاف است. این رفتار فرکانسی قبلا در قطعات ساندویچی ساخته شده بر پایه ماده BrAlPc نیز مشاهده شده بود [۵۹].

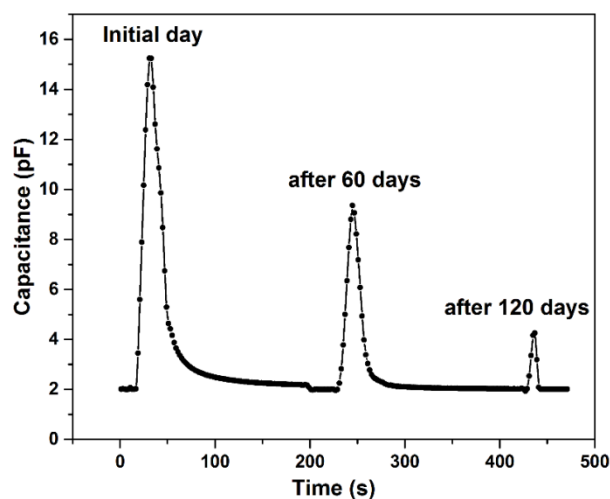
۵-۲ پاسخ نانوکامپوزیت پیرول-برموآلومینیوم فتالوسیانین (PPy/BrAlPc) به گاز H₂S

به طور کلی، خواص دی الکتریک مواد وابستگی فرکانسی را نشان می دهد و فرکانس کارکرد می تواند تاثیر اساسی بر اندازه گیری های سنجش داشته باشد. بنابراین، یک مجموعه آزمایش برای پیدا کردن همبستگی بین تغییرات ظرفیت و فرکانس اعمال شده (۱، ۱۰ و ۱۰۰ کیلو هرتز) در حضور گاز H₂S انجام شد. در فرکانس ۱۰kHz پاسخ مناسبی به گاز H₂S مشاهده نشد (حساسیت حدود ۲ درصد) و در فرکانس ۱۰۰kHz عملا تغییراتی در ظرفیت هنگام حضور گاز صورت نگرفت. اما در فرکانس ۱kHz تغییرات ظرفیت در حضور گاز سولفید هیدروژن قابل ملاحظه بود. از این دیدگاه، این فرکانس به عنوان فرکانس کاری جهت آنالیز حسگری قطعه انتخاب شد. شکل (۵-۲) پاسخ حسگر خازنی بر مبنای نانوکامپوزیت PPy/BrAlPc به ۱۰۰ppm گاز H₂S را در دمای اتاق در فرکانس ۱kHz نشان می دهد.



شکل (۲-۵) پاسخ حسگر نانوکامپوزیتی به ۱۰۰ ppm گاز سولفید هیدروژن در دمای اتاق در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱ kHz

قطعه حسگری در مدت زمان ۱۴ ثانیه به ۹۰ درصد پاسخ بیشینه می رسد. زمان برگشت به مقدار اولیه (بازیابی کامل) نسبت به پاسخ ابتدایی طولانی است. با این حال حساسیت خوب حسگر خازنی به ۱۰۰ ppm گاز سولفید هیدروژن با پاسخ سریع در دمای اتاق توجه ما را بیشتر جلب کرد. تکرار پاسخ حسگر در ۴ چرخه متوالی نشان می دهد که پاسخ اولیه تقریباً تکرار پذیر است. اما پس از طی مدت ۱۲۰ روز پاسخ حسگر به شدت تغییر پیدا می کند. شکل (۳-۵) این تغییر را به خوبی نشان می دهد.



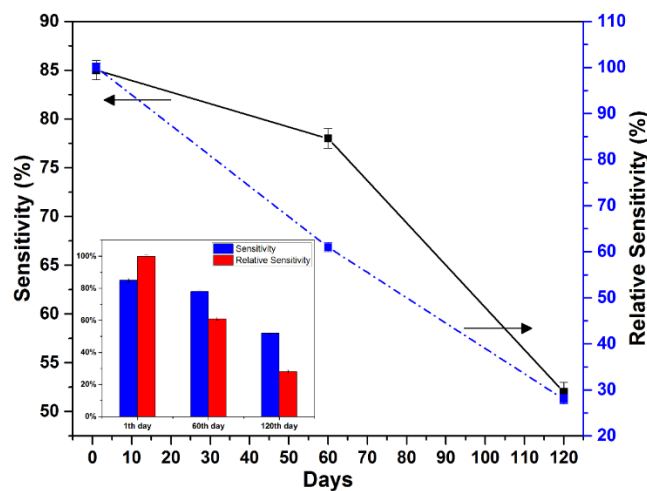
شکل (۳-۵) پاسخ حسگر نانوکامپوزیتی به ۱۰۰ ppm گاز سولفید هیدروژن در دمای اتاق طی ۱۲۰ روز

این بدین معنی است که حسگر خازنی ما از پایداری خوبی برخوردار نیست.

حساسیت حسگر خازنی را به شکل زیر تعریف می کنیم.

$$S = \frac{C_{gas} - C_{air}}{C_{gas}} \times 100 \quad (5-3)$$

که در آن C_{air} ، نشان دهنده ظرفیت حسگر در هوا (ظرفیت پایه) و C_{gas} ظرفیت حسگر در هنگام اعمال گاز می باشد. با گذشت ۱۲۰ روز، مشاهده شد که حساسیت به گاز H_2S به شدت افت پیدا می کند. شکل (۴-۵) تغییرات حساسیت و حساسیت نسبی حسگر خازنی را نسبت به ۱۰۰ppm گاز سولفید هیدروژن در طی مدت ۱۲۰ روز نشان می دهد.

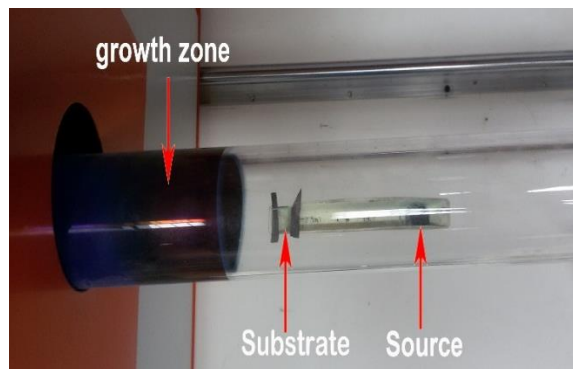


شکل (۴-۵) حساسیت و حساسیت نسبی حسگر خازنی ساخته شده طی مدت ۱۲۰ روز. حساسیت نسبی به عنوان حساسیت نسبت به پاسخ اولیه تعریف شده است.

حساسیت اولیه حسگر خازنی نانو کامپوزیت PPy/BrAlPC در فرکانس ۱ کیلوهرتز حدود ۸۵ درصد و پس از ۱۲۰ روز به ۵۲ درصد کاهش می یابد. همانطور که در گوشه پایین شکل (۴-۵) نشان داده شده است. با وجود عدم پایداری، حساسیت هنوز هم به اندازه کافی جهت تشخیص گاز H_2S در دمای اتاق خوب است (تغییرات کوچکتر اما واضح). بنابراین، می توان چنین نتیجه گرفت که این حسگر بر مبنای میزان حساسیت خوب برای حداکثر دو ماه قابل استفاده است. با این وجود عدم پایداری طولانی مدت این حسگر خازنی یک نقص محسوب می شود.

۳-۵ نانساختارهای برموا آلومینیوم فتالوسیانین (BrAlPc)

نانو ساختارهای BrAlPc به روش رسوب فیزیکی فاز بخار سنتز گردید. این اولین بار است که نانساختارهای یک مشتق هالوژن دار از خانواده فتالوسیانین های هالوژن دار به روش رسوب فیزیکی فاز سنتز می گردد. چون این سنتز برای اولین بار انجام می شد، فاصله دقیق منبع تا زیر لایه جهت رشد BrAlPc برای ما مشخص نبود. لذا با انجام یک آزمایش اولیه توانستیم فاصله لازم منبع تا زیر لایه را پیدا کنیم (۱۴cm). شکل (۵-۵) عدم تنظیم درست فاصله منبع تا زیر لایه را با توجه به ناحیه رشد BrAlPc نشان می دهد.



شکل (۵-۵) تصویر دوربین عکاسی از منبع، زیر لایه و ناحیه رشد BrAlPc

پس از تنظیمات دقیق فاصله منبع تا زیر لایه، سنتز دیگری انجام شد. شکل a (۴-۸) تصویر FESEM از BrAlPc رشد داده شده در فاصله ۱۴cm را نشان می دهد. ساختار جالبی به شکل نانوجل خاردار که در واقع متشکل از نانورادهایی با قطرهای و طول های مختلف است. میانگین قطر این نانورادها همانطور که در تصویر توزیع اندازه هم دیده می شود در حدود ۱۰۴ نانومتر است. شکل b (۴-۸) تصویر دیگری از BrAlPc رشد داده شده در فاصله ۱۶cm از منبع را نمایش می دهد. در اینجا نانورادهای BrAlPc دارای ضخامت کمتری نسبت به شکل قبلی است (۹۶nm) و طول آن ها نیز کوتاهتر است.

شکل (۹-۴) تصاویر FESEM را از BrAlPc که در فاصله ۱۸cm و ۲۰cm از منبع رشد داده شده، نشان می دهد. اندازه میانگین قطر نانورادها در شکل a (۴-۹) تقریباً ۸۹ نانومتر است و تفاوت

قابل ملاحظه ای که در مقایسه با شکل قبلی در آن دیده می شود این است که نانورادها بیشتر به طور افقی رشد کرده اند. بر خلاف حالت های قبلی، BrAlPc رشد پیدا کرده در فاصله ۲۰cm از منبع دارای نانورادهایی با طول و ضخامت کوچکتری است. در ضمن نانورادها بیشتر به صورت عمودی رشد کرده اند هرچند که نانورادهای با رشد افقی در سطح نیز در تصویر e(۴-۹) با بزرگنمایی بیشتر دیده می شود. اندازه میانگین قطر نانورادها با توجه به نمودار توزیع اندازه در حدود ۶۷/۱۰ نانومتر است.

شکل (۴-۱۰) تصاویر FESEM را از BrAlPc که در فاصله ۲۲cm و ۲۴cm از منبع رشد داده شده، نشان می دهد. اگر شکل a(۴-۱۰) را با شکل e(۴-۹) مقایسه کنیم، علاوه بر اینکه قطر نانورادها کوچکتر شده، رشد نانورادها این بار بیشتر به صورت افقی بوده است. با این وجود در بزرگنمایی بیشتر، نانورادهایی هم که عمودی رشد پیدا کرده اند در شکل مشهود است. اندازه میانگین قطر نانورادها در اینجا حدود ۵۹ نانومتر است. جالب ترین و شگفت ترین رشد BrAlPc در فاصله ۲۴cm از منبع مشاهده شد. شکل d(۴-۱۰) تصویر FESEM از این رشد را نشان می دهد، جایی که گویی BrAlPc به شکل نانومرجان (متشکل از نانورادهای با طول و قطر کوچکتر) رشد پیدا کرده است. اندازه میانگین قطر نانورادها در حدود ۳۸ نانومتر است.

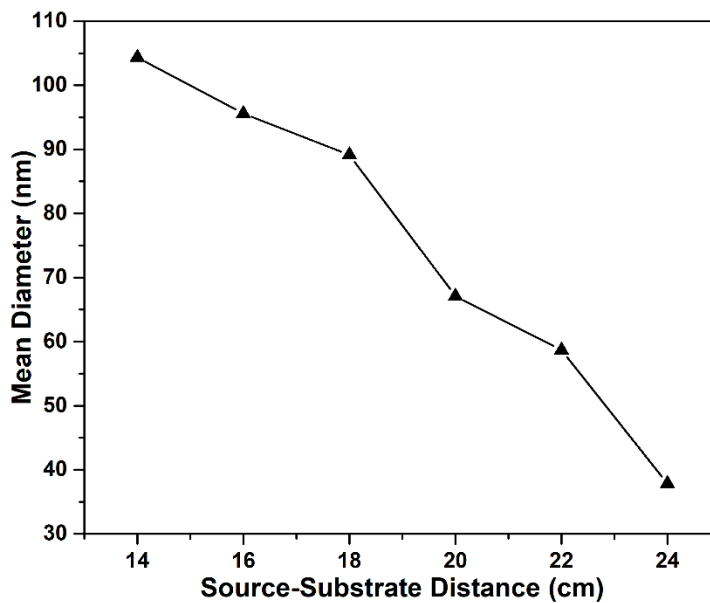
بیان مکانیزم دقیق شکل گیری نانوساختارهای BrAlPc که با استفاده از روش PVT رشد کرده است، بسیار دشوار است، زیرا ما در این تحقیق هیچ رویکرد سیستماتیک نداشته ایم و تا آنجا که می دانیم این اولین نمونه ای است که این نوع نانوساختارها به روش PVT رشد داده شده اند. لذا جهت دست یافتن به دید بهتر نیازمند آزمایش هایی با رویکرد سیستماتیک است.

به طور کلی علاوه بر دما و فشار سیستم، پارامترهای بسیار کمی از رشد را می توان به طور مستقیم اندازه گیری کرد. با توجه به درجه حرارت بالای سلول رشد، پارامترهای دیگر مانند تفاوت دما بین سطح منبع و جبهه رشد، تفاوت دما در طول منبع در حین رشد، گرادیان دما در طول لوله، ترکیب بخار و غیره [۶۰]، در چیدمان ما برای رشد قابل اندازه گیری نیست. نتایج بدست آمده حاکی از این است که مورفولوژی سطح نانوساختارهای BrAlPc به شدت وابسته به فاصله منبع تا زیر لایه است.

قابل درک است که این وابستگی عمدتاً از طریق گرادیان دمایی در طول لوله رشد (فاصله بین منبع تا زیر لایه) ایجاد می‌شود. با این حال، آسان است که به جای کار با پارامتر گرادیان دمایی از فاصله منبع تا زیر لایه که به راحتی قابل اندازه‌گیری است، بهره‌گیری کنیم. پیشنهاد می‌کنیم که تفاوت فاصله بین منبع و زیر لایه (یا اصولاً گرادیان دمایی در طول لوله رشد)، نیروی حرکتی را ایجاد می‌کند که جریان بخار BrAlPc را از منبع به سطح رشد منتقل می‌کند. بخارات BrAlPc توسط گاز خالص Ar به محدوده رسوبدهی انتقال می‌یابند، جایی که آنها روی سطح پخش، چگالیده و با هسته‌های بر روی زیر لایه به مکان‌های فعال رشد تبدیل می‌شوند (هسته‌های). سپس، برخی از مولکول‌های BrAlPc ترجیح می‌دهند بر روی آنها رشد کرده و به تدریج گسترش پیدا کنند. به طور کلی اعتقاد بر این است که سرعت رشد با افزایش دما، افزایش گرادیان دمایی بین منبع و زیر لایه و لذا کاهش فاصله بین این دو افزایش می‌یابد [۶۱]. بنابراین، در فواصل کوچکتر منبع تا زیر لایه که در آن گرادیان دما افزایش می‌یابد، هسته‌های و رشد هم‌زمان صورت می‌گیرد و مولکول‌های BrAlPc انرژی کافی به دست می‌آورند تا رشد می‌کنند که منجر به دستیابی به نانوساختارهای متناظر می‌گردد. لیو و همکارانش [۶۲] پیشنهاد کرده‌اند که در ناحیه‌ی دما بالا، فرآیند‌های مختلفی مانند Oswald Ripening می‌تواند رخ دهد. بنابراین، در فاصله کوچکتر منبع تا زیر لایه (ناحیه دما بالا)، بلورک‌های کوچکتر به اندازه‌های بزرگتر تغییر پیدا می‌کنند، به عنوان مثال نانوجل خاردارهای متشکل از نانوراد‌های با طول بزرگتر که در نزدیکترین فاصله منبع تا زیر لایه رشد پیدا کرده‌اند. از آنجایی که سرعت رشد سریعتر از نرخ هسته‌های در فواصل کوچکتر است، مولکول‌های BrAlPc به جای هسته‌های تمایل به رشد دارند. به عبارت دیگر، وقتی به طور قابل ملاحظه‌ای رشد بر هسته‌های غلبه‌گشت، نانورادهایی با طول و ضخامت بزرگتر ایجاد می‌شود. بنابراین، نانورادهای با اندازه بزرگتر در قالب نانوجل خاردار در فاصله کوچکتر منبع تا زیر لایه بدست آمد. از طرف دیگر، در فواصل بزرگتر منبع تا زیر لایه، اشباع‌افزایش و اندازه‌هسته‌کاهش می‌یابد. همانطور که از نمودار توزیع اندازه ضخامت نانورادها بر می‌آید، در فاصله‌های بزرگ، به علت کاهش نرخ رسوب، اندازه قطر

نانورادها یکنواخت تر می شود. سازوکار رشد نانورادهای BrAlPc به شکل مرجان های دریایی در بزرگترین فاصله منبع تا زیر لایه (۲۴ سانتی متر) عمدتاً بر اساس حدس و گمان است و نیاز به بررسی سیستماتیک بیشتری دارد.

میانگین قطر نانوراد های BrAlPc که به روش PVT رشد داده شده اند، در محدوده ده ها تا صدها نانومتر است. نتایج تحقیق نشان می دهد که هر چه قدر فاصله زیر لایه تا منبع افزایش می یابد، اندازه قطر میانگین و طول نانورادها نیز کوچکتر و کوچکتر می شود (همانطور که در تصاویر FESEM دیدیم). این یافته ها نشان می دهد که شکل نانوساختارهای BrAlPc رشد یافته به روش PVT به شدت به فاصله منبع-زیرلایه بستگی دارد. شکل (۵-۶) تغییرات اندازه قطر میانگین نانورادها را به صورت تابعی از فاصله منبع-زیرلایه نشان می دهد.

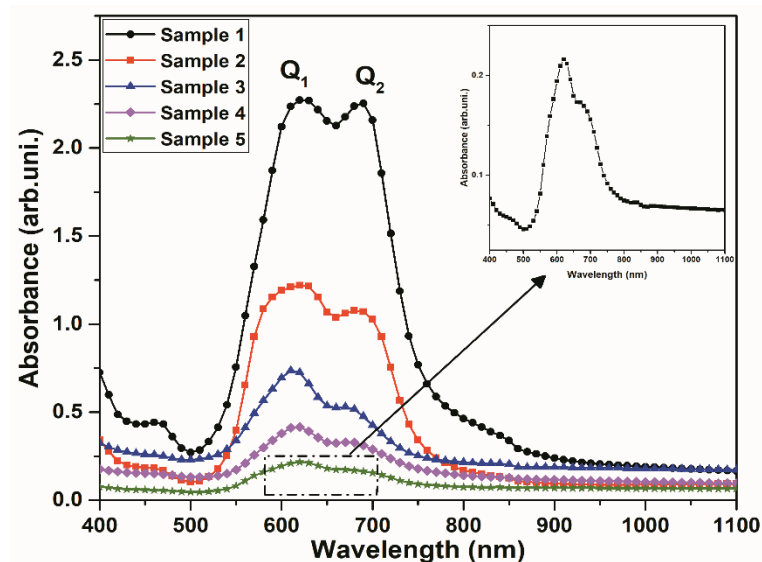


شکل (۵-۶) تغییرات اندازه قطر میانگین نانورادها را به صورت تابعی از فاصله منبع-زیرلایه

۱-۳-۵ طیف سنجی جذب UV-Visible

طیف سنجی جذب UV-Visible یک روش سریع و ساده را برای بررسی تغییرات ساختاری فتالوسیانین های فلزی فراهم می کند. در ناحیه مرئی، طیف جذبی فتالوسیانین ها شامل یک جذب

شدید معمولاً نزدیک ۶۷۰ نانومتر است. شکل (۷-۵) طیف جذبی نانوساختارهای BrAlPc سنتز شده را نشان می‌دهد.



شکل (۷-۵) طیف جذبی نانوساختارهای BrAlPc رشد یافته به روش رسوب فیزیکی فاز بخار

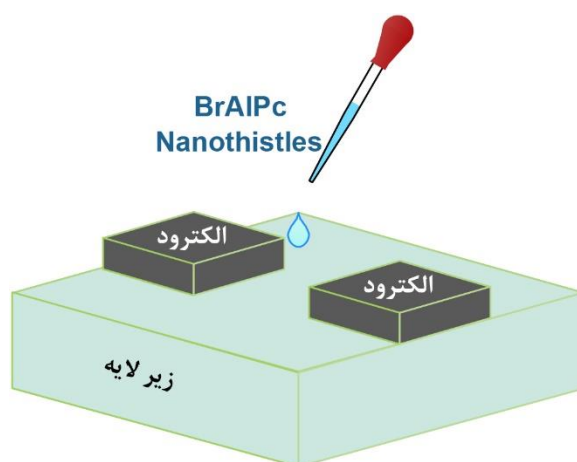
پیک های جذب مشاهده شده در ناحیه مرئی برای هر یک از نانوساختارهای BrAlPc، به عنوان Q-band شناخته می شود. در هر نمونه به علت جدایش داویدوف [۶۳] به جز نمونه ۵ (ساختار نانوکورال BrAlPc) دارای پیک دو گانه است. همانطور که در گوشه بالای شکل (۷-۵) نشان داده شده، در اینجا، قله دوم Q-band به جای یک پیک جداگانه به صورت شانه به نظر می رسد. وقوع پیک دو گانه در Q-band، تمایز ممکن فازهای مختلف بلوری را از طریق تجزیه و تحلیل طیف جذب نوری ارائه می دهد [۶۳]. به طور کلی، فتالوسانین ها، فاز α در طیف جذب را زمانی نشان می دهند که در آن Q-band (حدود ۶۲۵ نانومتر) با حضور یک پیک در قسمت قرمز (حدود ۶۹۴ نانومتر) مشخص می شود. درست برعکس این حالت، در فاز β پیک دوم در در قسمت آبی قرار می گیرد [۶۴]. با توجه به این توضیحات، فقط نمونه ۱ (نانوگل خاردار) در فاز β است و بقیه نانوساختارها در فاز α قرار دارند. مکان نوار Q برای نانوساختارهای BrAlPc در جدول (۷-۱) نشان داده شده است. لازم به توضیح است که برای نمونه ۵ به دلیل اینکه λ_{Q2} به صورت شانه (نه پیک مجزا) ظاهر شده، مقداری در جدول درج نشده است.

جدول (۵-۱) مکان نوار Q برای نانوساختارهای BrAlPc

BrAlPc samples	Shape of nanostructure	Source-substrate distance	Q-band	
			$\lambda_{Q_1}(nm)$	$\lambda_{Q_2}(nm)$
Sample 1	Nanohistle	14	620	690
Sample 2	Nanorod	16	620	680
Sample 3	Nanorod	18	610	670
Sample 4	Nanorod	20	620	670
Sample 5	Nanocoral	24	620	-

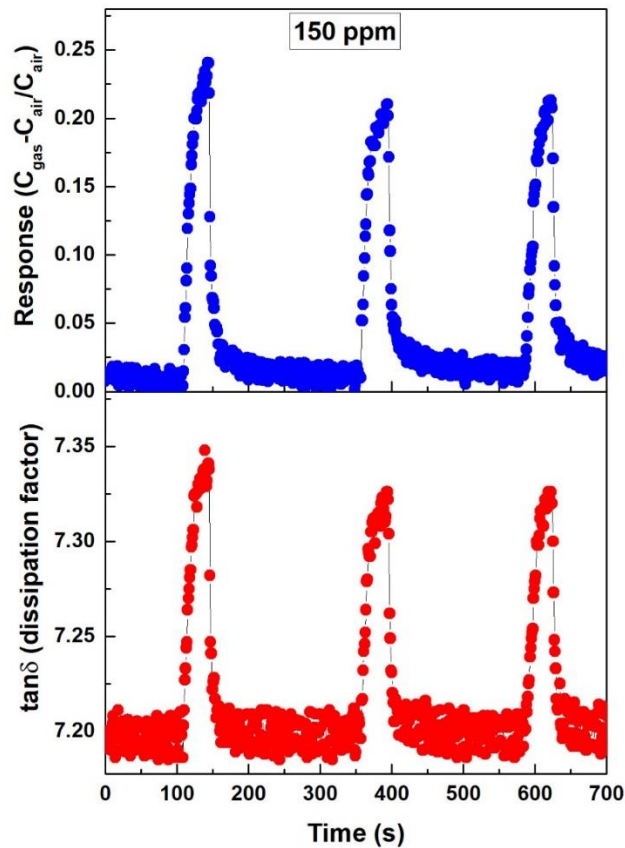
۴-۵ پاسخ حسگری نانوساختار BrAlPc به ۱۵۰ppm گاز سولفید هیدروژن

در ابتدا ایده‌ی سنتز نانوساختارهای BrAlPc به روش PVT شاید سخت به نظر می‌رسید، چون تا به حال چنین کاری عملاً روی فتالوسیانین‌های هالوژن دار صورت نگرفته بود. با این وجود، پس از سنتز این نانو ساختارها موفق شدیم، آنالیزی بر روی حسگری این ماده داشته باشیم. لازم به توضیح است که برای آنالیز حسگری این ماده، سطح لایه‌های روی شیشه را جهت بدست آوردن مقداری ماده، خراش داده و پس از پخش کردن در اتانول خالص، بر روی الکترودهای دو تایی با قطره چکان ریخته شد. طرح واره این قطعه در شکل (۵-۸) نشان داده شده است.



شکل (۵-۸) تصویر طرح واره از قطعه حسگری بر پایه نانوساختار BrAlPc

شکل (۹-۵) پاسخ قطعه حسگری و تغییرات عامل اتلاف را به 150 ppm گاز سولفید هیدروژن در فرکانس 10 kHz در سه چرخه متوالی نشان می دهد. بعد از چرخه اول، تنها مقداری از پاسخ حسگر کاسته شده است که نشان از تکرار پذیری خوب قطعه است. لیکن، چنین مقدار پاسخی تنها برای غلظت 150 ppm گاز سولفید هیدروژن رخ داده است که غلظت بالایی محسوب می شود.



شکل (۹-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف بر پایه نانوساختار BrAlPc به 150 ppm گاز سولفید هیدروژن در فرکانس 10 kHz

این آنالیز در فرکانس های دیگر به علت نوسانات شدید مقادیر ظرفیت انجام نگرفت، هرچند که در این فرکانس هم به شدت در حالت های پایه (بدون گاز) نوسانی بود. عامل اتلاف در اینجا مقدار بسیار بالایی دارد (شکل پایین (۹-۵)). عدم پاسخ به غلظت های پایین به شکل مطلوب و همچنین پاسخ ضعیف از معایب این قطعه ساخته شده بود. در ادامه خواهیم دید که چگونه تغییر در طراحی ماده و همچنین طراحی قطعه باعث بهبود پاسخ می شود.

۵-۵ نانوکامپوزیت برم‌آلومینیوم فتالوسیانین و آنیلین (PANi/BrAIPc)

۵-۵-۱ آنالیز FTIR و FESEM پودر تهیه شده

پس از سنتز نانوکامپوزیت پلی پیرول و برم‌آلومینیوم فتالوسیانین، جهت بهبود پاسخ، نوع پلیمر را به آنیلین تغییر دادیم. عدم دست یابی به نانو ساختارهای پلی پیرول بر مبنای مطالعات انجام شده از دلایل اصلی کنار گذاشتن این پلیمر بود.

شکل (۴-۴) تصویر FT-IR تهیه شده از پودر پلی آنیلین، برم‌آلومینیوم فتالوسیانین و نانوکامپوزیت آنها را نشان می‌دهد. تحلیل پیک های نانوکامپوزیت به صورت جداگانه به علت عدم دسترسی به اطلاعات ماده برم‌آلومینیوم فتالوسیانین مشکل به نظر می‌رسد. با این وجود، مقایسه جداگانه طیف FTIR در شکل (۴-۴) نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت تشکیل شده و پیک های تیز هر دو ماده آنیلین و برم‌آلومینیوم فتالوسیانین در طیف نانوکامپوزیت، چه به صورت پیک جداگانه یا پیک همپوشانی شده، مشهود است. به عنوان مثال همپوشانی پیک آنیلین و برم‌آلومینیوم فتالوسیانین در ناحیه cm^{-1} ۹۰۰ تا ۱۲۰۰ به خوبی دیده می‌شود. جابجایی کوچک پیک ها در طیف نانوکامپوزیت نسبت به طیف اصلی به علت برهمکنش این دو ماده است. وجود پیک پهن و شانه که در طیف آنیلین و نانوکامپوزیت در گستره cm^{-1} ۳۴۰۰ دیده می‌شود، می‌تواند مربوط به گروه O-H و یا N-H باشد. پیک های با شدت کم در گستره cm^{-1} ۴۰۰ تا ۷۰۰ در طیف FTIR برم‌آلومینیوم فتالوسیانین می‌تواند مربوط به پیوند Br-Al و Al-N با توجه به سایر مشتقات فتالوسیانین [۶۳] باشد.

مقادیری از پودر نانوکامپوزیت تهیه شده پس از پخش کردن در اتانول بر روی زیر لایه‌ی شیشه ای با قطره چکان برای گرفتن تصاویر FESEM آماده گردید (شکل (۵-۴)). همانطور که در شکل (۵-۴) مشاهده می‌شود، پلی آنیلین عمدتاً به شکل نانوفیبر در کامپوزیت رشد پیدا کرده است. قطر نانو فیبر ها از ده تا صد نانومتر متغیر است و طول آنها به چندین میکرومتر نیز می‌رسد. اندازه دانه ها

نیز در حدود ده ها نانومتر است. از تصاویر FESEM به خوبی پیدا است که نانوکامپوزیت تهیه شده از تخلخل خوبی نیز برخوردار است.

۲-۵-۵ آنالیز حسگری نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc

قطعه حسگری بعد از لایه نشانی نانوکامپوزیت به روش Drop casting بر روی الکترودهای شانه ای با شکل ها و فاصله های مختلف که از طریق روش چاپ مدارای تهیه شده بود، ساخته شد.

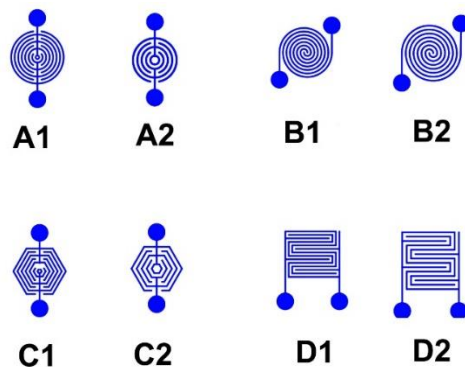
عمده آنالیزها در سه فرکانس ۱kHz، ۱۰kHz و ۱۰۰kHz انجام شده و در مواردی که قطعه در فرکانس پایین ۱۰۰Hz پایدارتر بوده، پاسخ آن قطعه به گاز سولفید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است.

پاسخ حسگر و حساسیت نسبی قطعه حسگری را که بر مبنای تغییرات ظرفیت در حضور گاز سولفید هیدروژن اندازه گیری شده، در اینجا به صورت زیر تعریف می کنیم.

$$Response = \frac{C_{gas} - C_{air}}{C_{air}} \quad (5-4)$$

$$Relative\ Sensitivity = \frac{C_{gas} - C_{air}}{C_{air} \times C} \quad (5-5)$$

که در آن C_{air} نشان دهنده ظرفیت حسگر در هوا (ظرفیت پایه)، C_{gas} ظرفیت حسگر در هنگام اعمال گاز و C غلظت گاز می باشد. آنالیز حسگری بر مبنای تغییرات ظرفیت در حضور گاز سولفید هیدروژن بر روی هشت قطعه با الکترودهای شانه ای در شکل ها مختلف با فاصله الکترودی ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرومتر انجام شد. نام گذاری قطعات و شکل الکترودها در شکل (۵-۱۰) مشخص شده است. در قطعات شماره ۱ فاصله بین الکترودهای شانه ای حدود ۲۰۰ میکرومتر و در قطعات شماره ۲ این فاصله حدود ۳۰۰ میکرومتر است.



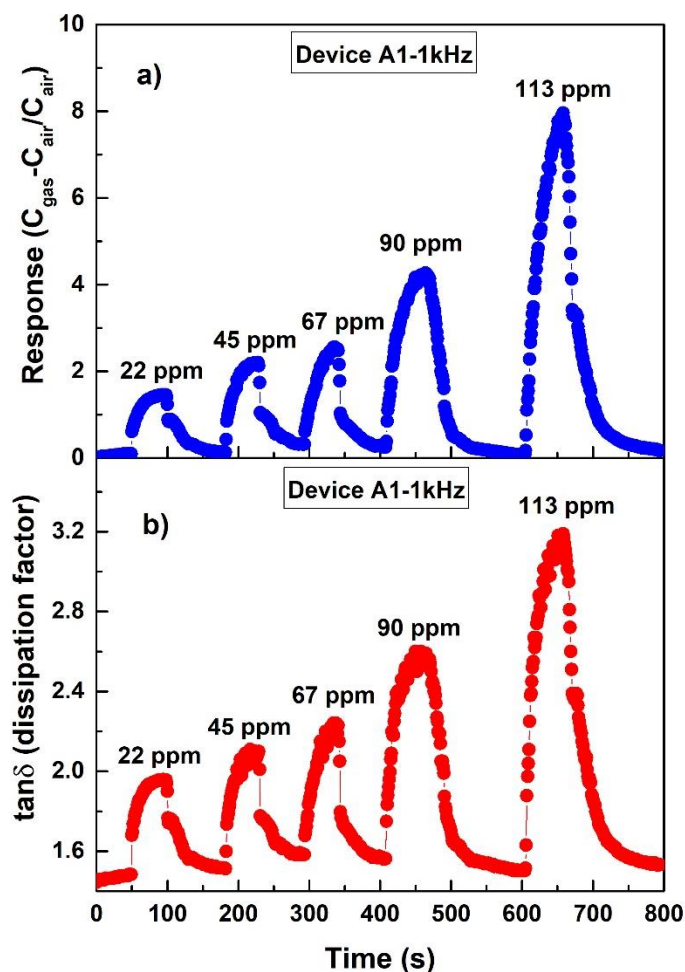
شکل (۵-۱۰) الکترودهای شانه ای با شکل ها و فواصل مختلف

پس از لایه نشانی نانوکامپوزیت تهیه شده بر روی الکترودهای شکل (۵-۱۰) آنالیز حسگری بر مبنای تغییرات خواص لایه دی الکتریک مانند ظرفیت و عامل اتلاف انجام گردید.

۱-۲-۵-۵ پاسخ قطعه A1 و A2 به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف

شکل های (۵-۱۱) تا (۵-۱۳) پاسخ های قطعه‌ی A1 را بر مبنای تغییرات ظرفیت و عامل اتلاف به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن نشان می دهند.

شکل (۵-۱۱) پاسخ حسگر خازنی A1 را بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz نشان می‌دهد. واضح است که با افزایش مقدار غلظت گاز سولفید هیدروژن مقدار ظرفیت نیز افزایش پیدا کرده است و این افزایش در غلظت‌های بالا در مقایسه با غلظت‌های پایین به مراتب بیشتر بوده است. در غلظت ۱۱۳ppm گاز سولفید هیدروژن مقدار پاسخ حسگر حدود ۸ برابر شده است که بسیار جالب توجه است. با این حال باید دید آیا این قطعه این پاسخ را تکرار خواهد کرد یا خیر. تکرار پذیری پاسخ یک حسگر یکی از پارامترهای مهم است که تاثیر بسزایی در اعتماد سازی دارد. پاسخ قطعه A1 به گاز سولفید هیدروژن سریع بوده اما برگشت پذیر کامل در زمان طولانی تری در مقایسه با زمان پاسخ اولیه صورت می گیرد.



شکل (۵-۱۱) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید

هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz

با بررسی عامل اتلاف در شکل (۵-۱۱) مشخص شد که حتی پارامتر عامل اتلاف نیز در حضور

گاز سولفید هیدروژن تغییر پیدا می‌کند. بطوریکه با افزایش غلظت گاز مقدار عامل اتلاف نیز افزایش

پیدا می‌کند.

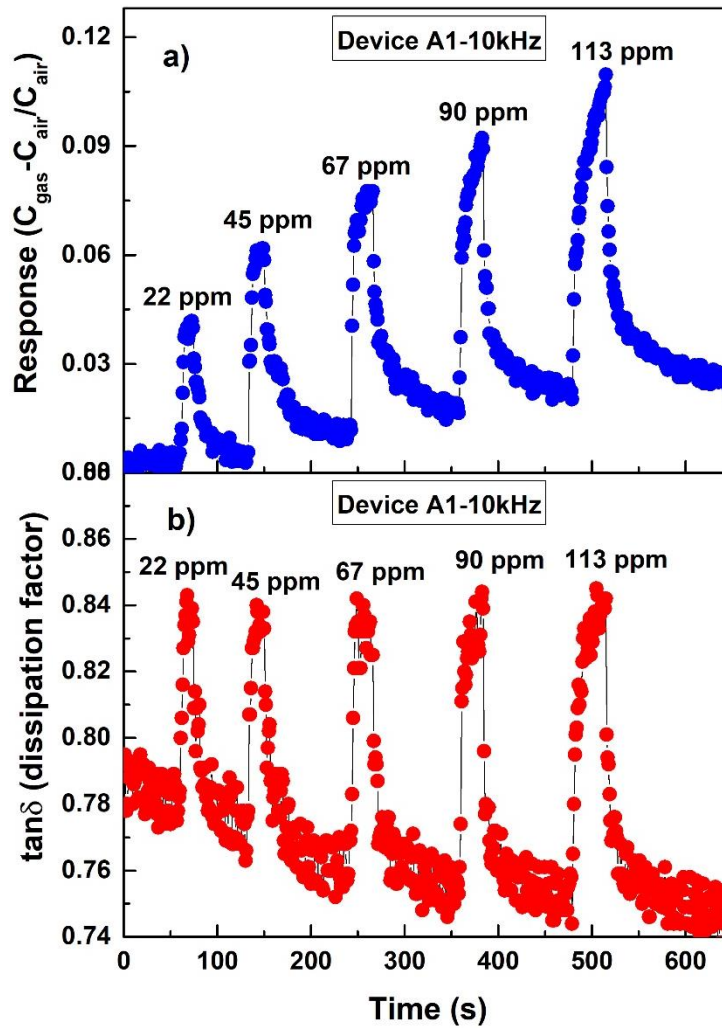
شکل (۵-۱۲) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A1 را بر پایه

نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz نشان

می‌دهد. به مانند حالت قبل در این فرکانس نیز، ظرفیت بعد از اعمال گاز سولفید هیدروژن افزایش

پیدا می‌کند. علی‌رغم پاسخ خوب، برگشت پذیری ناکامل و در زمان طولانی تری در مقایسه با پاسخ

اولیه صورت می‌گیرد.

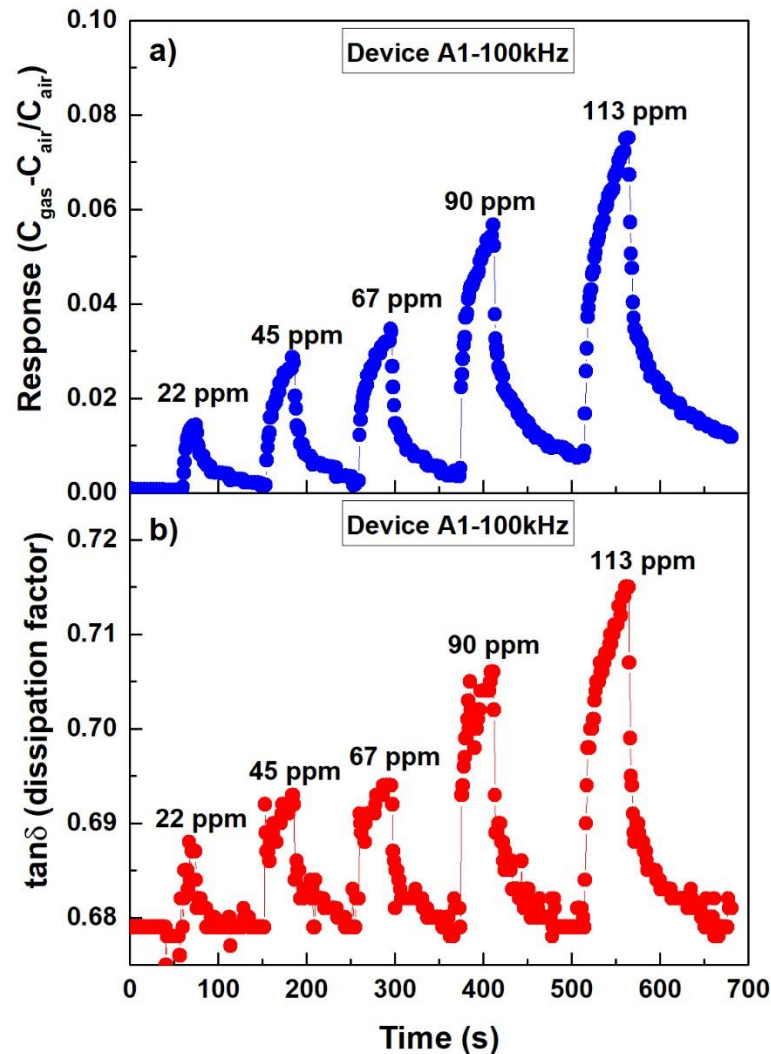


شکل (۵-۱۲) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz

بررسی تغییرات عامل اتلاف در حضور گاز سولفید هیدروژن در فرکانس ۱۰kHz جالب توجه است. در اینجا در هنگام برگشت پذیری مقادیر عامل اتلاف از حالت پایه مقدار کمتری دارد. نتیجه گیری قطعی (با توجه به نوسانات مقادیر عامل اتلاف) در این فرکانس امکان پذیر نیست. در این فرکانس رفتار متفاوتی بین عامل اتلاف و افزایش ظرفیت در حضور گاز سولفید هیدروژن دیده می شود.

شکل (۵-۱۳) تغییرات ظرفیت حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A1 را در حضور غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در فرکانس بالای ۱۰۰kHz نشان می‌دهد. در این فرکانس

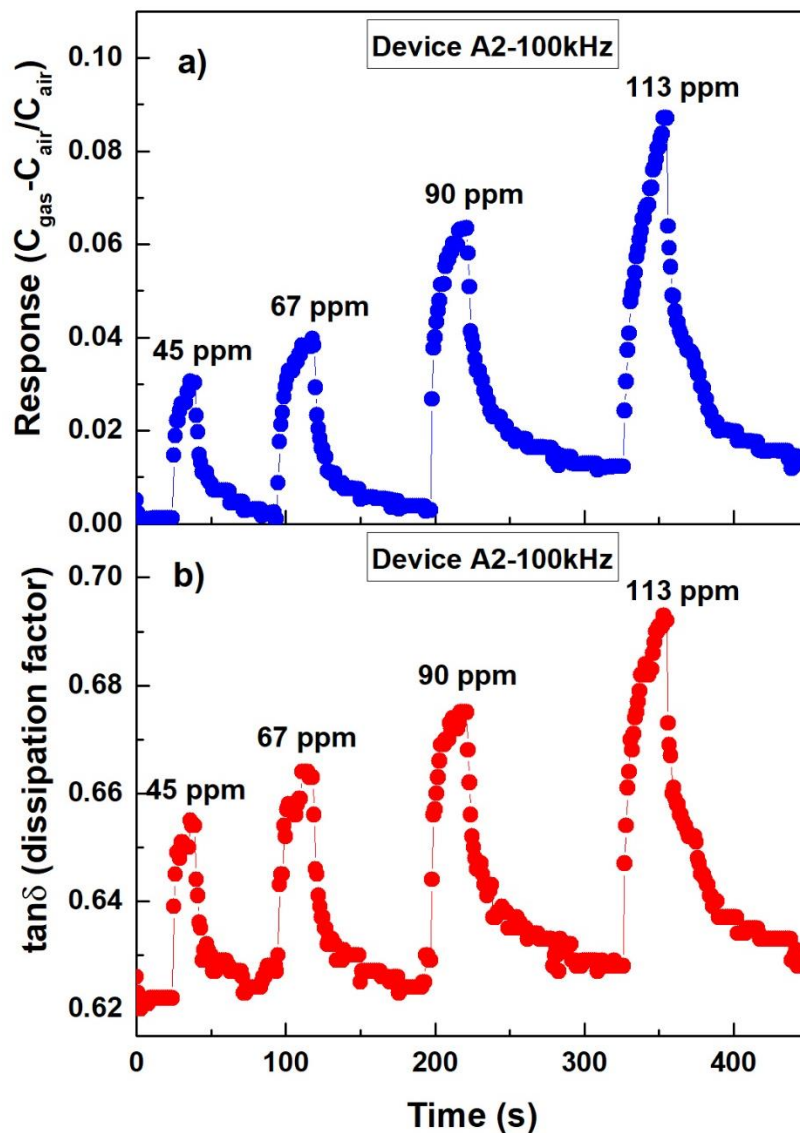
نیز ظرفیت حسگر پس از اعمال گاز افزایش پیدا می کند و هرچه غلظت گاز بیشتر می شود مقدار پاسخ نیز بیشتر می گردد. در اینجا نیز عدم برگشت پذیری کامل به حالت پایه دیده می شود. به عبارتی دیگر، برگشت پذیری کامل در مدت زمان طولانی تری صورت می گیرد.



شکل (۵-۱۳) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz

با وجود اینکه تغییرات ناچیزی در عامل اتلاف (شکل ۵-۱۳) در حضور گاز سولفید هیدروژن در این فرکانس در غلظت‌های پایین رخ می‌دهد، اما پاسخ در غلظت‌های بالا (بیشتر از ۶۷ppm) بهتر و بیشتر است. میزان نوسانات عامل اتلاف در غلظت‌های پایین بسیار زیاد است.

آنالیز حسگری قطعه‌ی A2 در فرکانس‌های پایین‌تر از ۱۰۰kHz به دلیل نوسانات شدید در تغییرات ظرفیت در عدم حضور گاز میسر نبود، لذا آنالیز این قطعه فقط در فرکانس بالاتر یعنی ۱۰۰kHz انجام گردید. شکل (۵-۱۴) پاسخ این حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف را در فرکانس ۱۰۰kHz به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن نشان می‌دهد. جالب توجه است که این قطعه پاسخی به غلظت پایین یعنی ۲۲ppm از خود نشان نداد. اما در سایر غلظت‌ها با افزایش مقدار آن، ظرفیت حسگر نیز افزایش پیدا کرد.

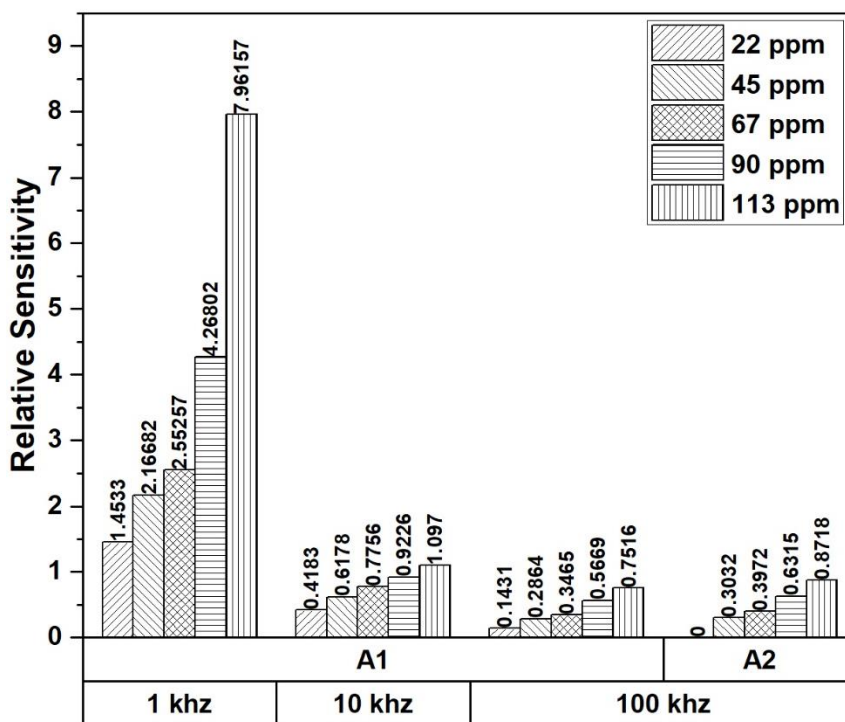


شکل (۵-۱۴) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی A2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید

هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz

بررسی تغییرات عامل اتلاف نیز در شکل (۵-۱۴) نشان می دهد که با افزایش غلظت گاز مقدار عامل اتلاف نیز بیشتر می گردد.

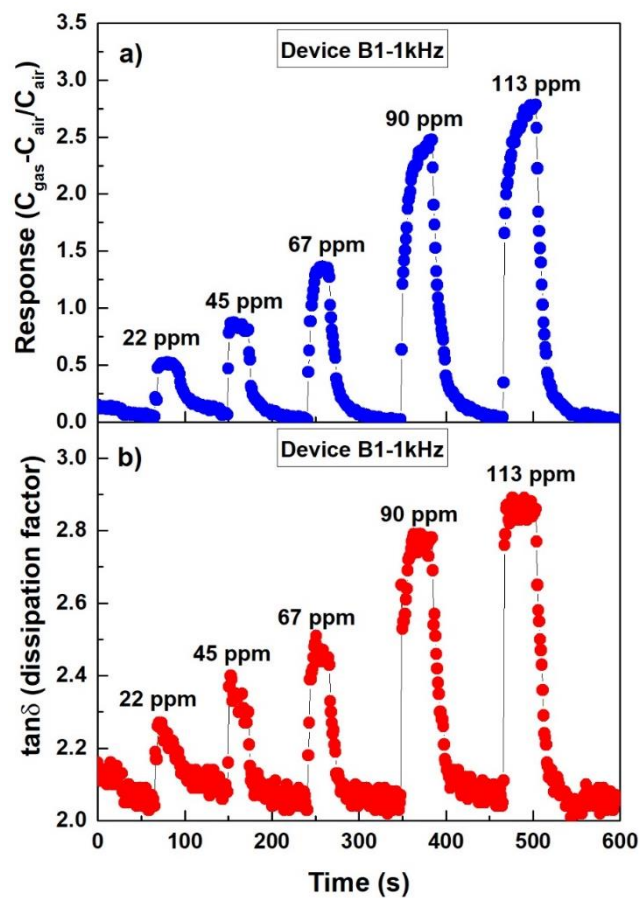
جالب توجه خواهد بود که مقایسه ای کوتاه بین پاسخ های قطعه A1 و A2 در غلظت ها و فرکانس های مختلف داشته باشیم. شکل (۵-۱۵) مقایسه حساسیت نسبی این دو قطعه را نشان می دهد. واضح است که قطعه A2 عملکرد ضعیفی نسبت به قطعه A1 داشته است. این نمودار به خوبی نشان می دهد که حسگر خازنی A1 در فرکانس ۱kHz در مقایسه با فرکانس های بالاتر از حساسیت بهتری نسبت به گاز سولفید هیدروژن در غلظت های مختلف برخوردار است. در غلظت های بالا عملاً مقدار حساسیت نسبی تغییر چندانی پیدا نکرده است. در حالی که مقدار آن در فرکانس های بالا برای غلظت های مختلف تقریباً نزدیک به هم می باشد، در فرکانس پایین تر مقادیر حساسیت مثلاً در ۱۱۳ppm از غلظت های دیگر بیشتر است.



شکل (۵-۱۵) مقایسه حساسیت نسبی قطعه های A1 و A2 در فرکانس ها و غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن

۵-۵-۲-۲ پاسخ قطعه B1 و B2 به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف

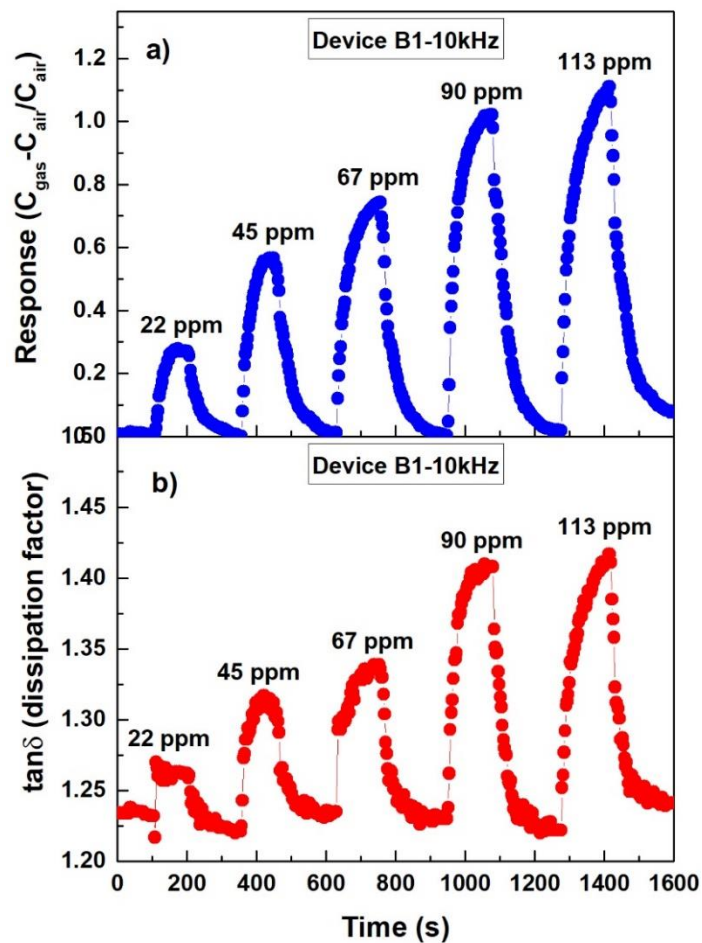
شکل (۵-۱۶) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B1 را در فرکانس ۱kHz به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد. با افزایش غلظت گاز میزان ظرفیت نیز افزایش پیدا کرده است. از طرفی برگشت پذیری به حالت پایه در مقایسه با قطعه A1 در این فرکانس بهتر صورت گرفته است.



شکل (۵-۱۶) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz

تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B1 در فرکانس ۱kHz نیز حاکی از این نکته است که این پارامتر در حضور گاز سولفید هیدروژن با افزایش غلظت گاز، افزایش می‌یابد. ولی همانطور که از شکل (۵-۱۶) پیداست در غلظت‌های پایین (کمتر از ۶۷ppm) نوسانات عامل اتلاف بسیار زیاد است.

بررسی پاسخ و عامل اتلاف قطعه‌ی حسگری B1 در فرکانس ۱۰kHz بعد از قرار گرفتن در معرض غلظت‌های مختلف گاز به خوبی نشان می‌دهد که افزایش غلظت گاز، افزایش این دو پارامتر را به دنبال دارد (شکل (۵-۱۷)). نمودارهای تغییرات ظرفیت و عامل اتلاف در حضور گاز در این فرکانس در مقایسه با فرکانس ۱kHz پایدار تر به نظر می‌رسند.

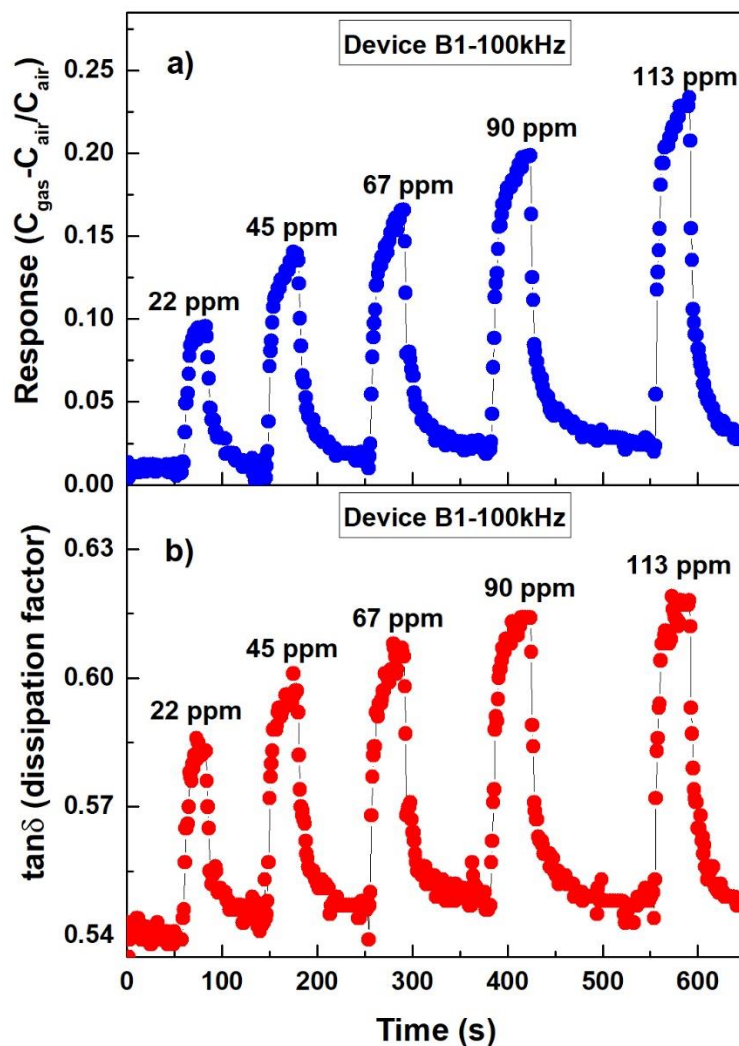


شکل (۵-۱۷) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید

هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz

شکل (۵-۱۸) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B1 را بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz نشان می‌دهد.

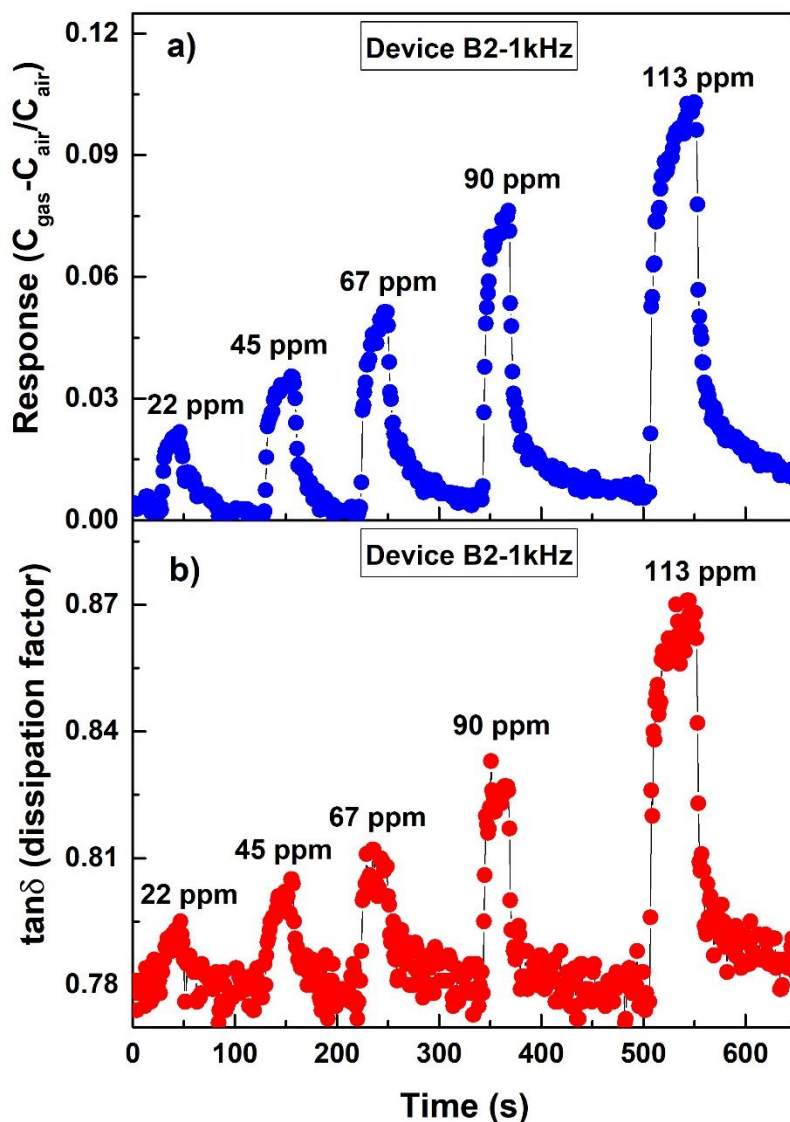
واضح است که پس از اعمال گاز و افزایش غلظت مقدار پاسخ نیز افزایش پیدا می کند. هر چند برگشت پذیری کامل به حالت پایه صورت نمی گیرد اما پاسخ ها از نوسان کمتری برخوردار هستند. تغییرات عامل اتلاف نیز که در شکل b (۵-۱۸) نشان داده شده، گویای افزایش این پارامتر با افزایش غلظت گاز سولفید هیدروژن است. همانطور که مشاهده می کنیم، نسبت به فرکانس های قبلی هم عامل اتلاف و هم مقادیر ظرفیت کاهش پیدا کرده است.



شکل (۵-۱۸) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه ی B1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید

هیدروژن در غلظت های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz

شکل (۵-۱۹) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B2 را بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱ kHz نشان می‌دهد. در اینجا نیز با افزایش غلظت گاز مقدار ظرفیت حسگر نیز افزایش پیدا کرده است. برگشت پذیری کامل به حالت پایه در غلظت‌های بالا به مراتب طولانی تر از غلظت‌های پایین است. هر چند که عامل اتلاف نیز با افزایش غلظت گاز افزایش پیدا می‌کند اما میزان نوسانات نشان می‌دهد که قطعه در این فرکانس در غلظت‌های پایین از پایداری خوبی برخوردار نیست.

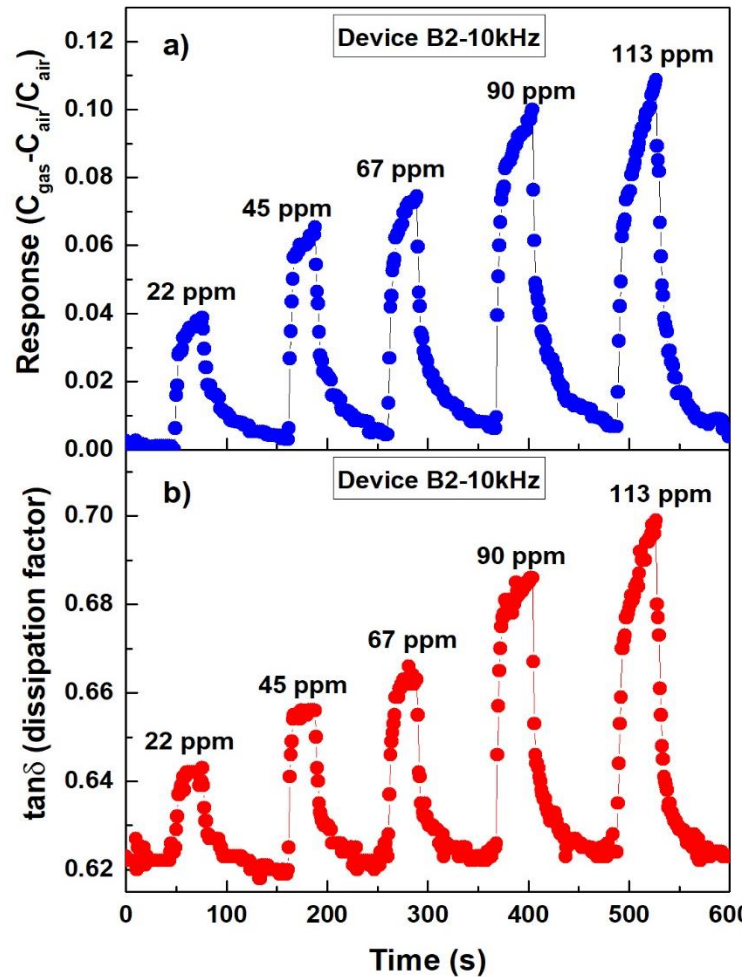


شکل (۵-۱۹) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید

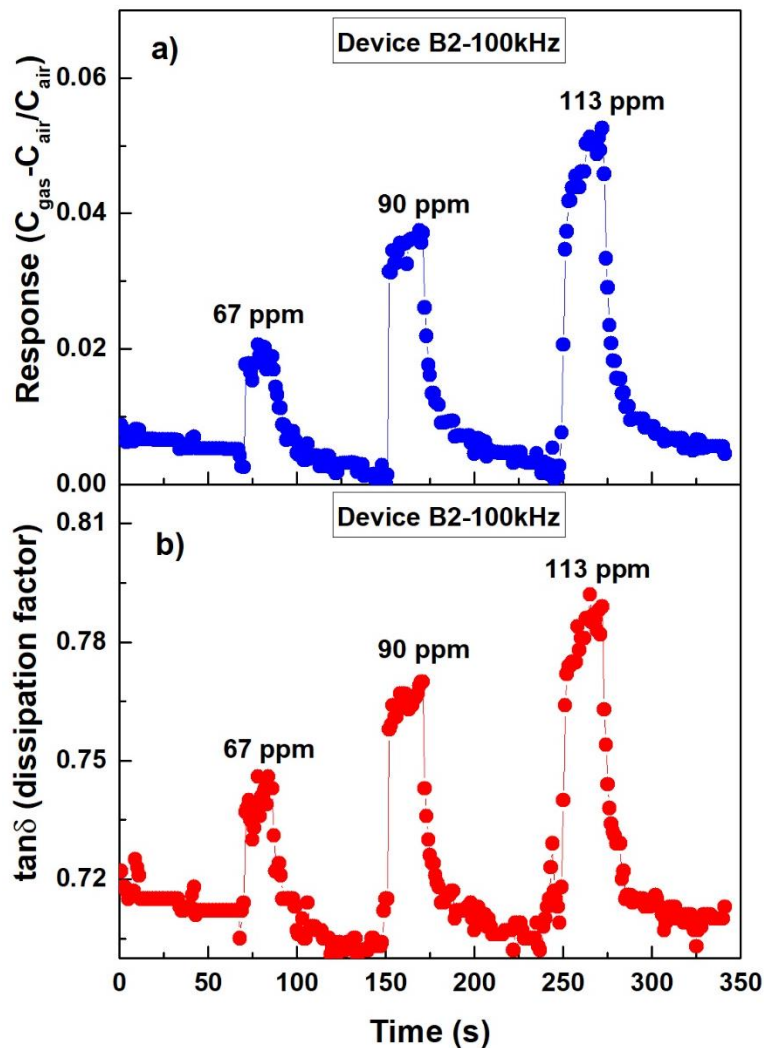
هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz

مطالعه شکل های (۵-۲۰) و (۵-۲۱) نشان می دهد که پاسخ حسگر خازنی قطعه‌ی B2 در فرکانس های بالاتر با افزایش غلظت گاز افزایش می یابد با این تفاوت که میزان تغییرات در فرکانس ۱۰kHz بیشتر از فرکانس ۱۰۰kHz است. از طرفی بررسی میزان تغییرات عامل اتلاف در هر دو فرکانس گویای افزایش این پارامتر در حضور گاز سولفید هیدروژن با غلظت‌های مختلف است. مقایسه عامل اتلاف این قطعه در دو فرکانس بالا نشان می‌دهد که پایداری این قطعه در فرکانس های

۱۰kHz و ۱۰۰kHz در غلظت های پایین در مقایسه با فرکانس ۱kHz بیشتر است. اگرچه همانند موارد قبل برگشت پذیری کامل به حالت اولیه دیرتر رخ می دهد اما در مقایسه با فرکانس ۱kHz، به مقادیر پایه نزدیکتر است.

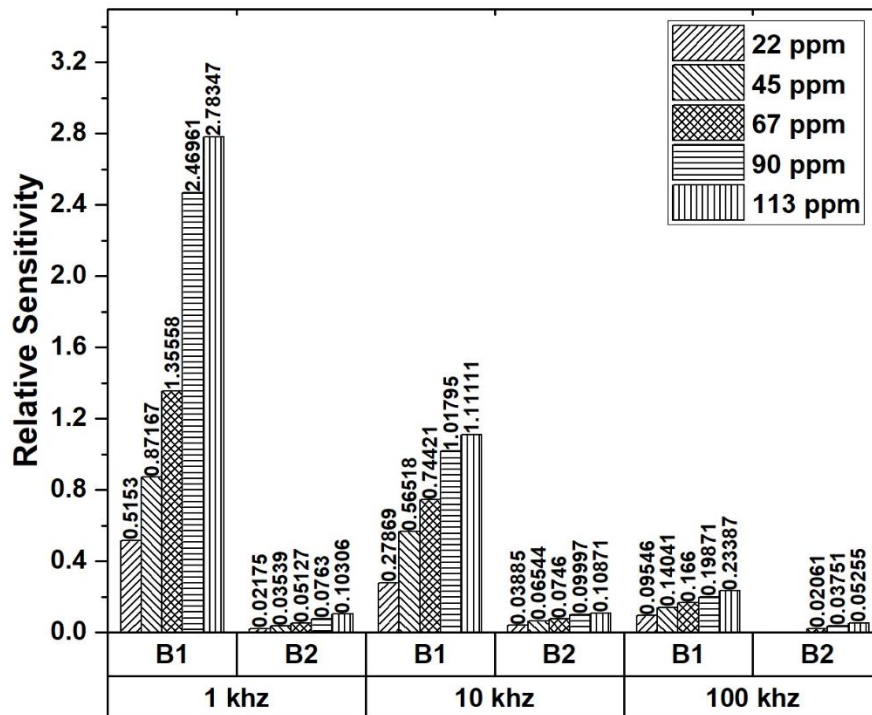


شکل (۵-۲۰) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz



شکل (۲۱-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی B2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz

در انتها مناسب است مقایسه‌ای بین پاسخ‌های قطعه B1 و B2 داشته باشیم. شکل (۲۲-۵) مقایسه حساسیت نسبی این دو قطعه را در فرکانس‌ها و غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن نشان می‌دهد. واضح است که حساسیت نسبی قطعه B1 در همه فرکانس‌های مورد آنالیز به مراتب بهتر از قطعه B2 بوده است. نکته دیگر اینکه میزان حساسیت نسبی در فرکانس ۱kHz در مقایسه با سایر فرکانس‌ها بیشتر بوده است. این مقادیر در غلظت‌های بالای ۶۷ppm به وضوح دیده می‌شود.



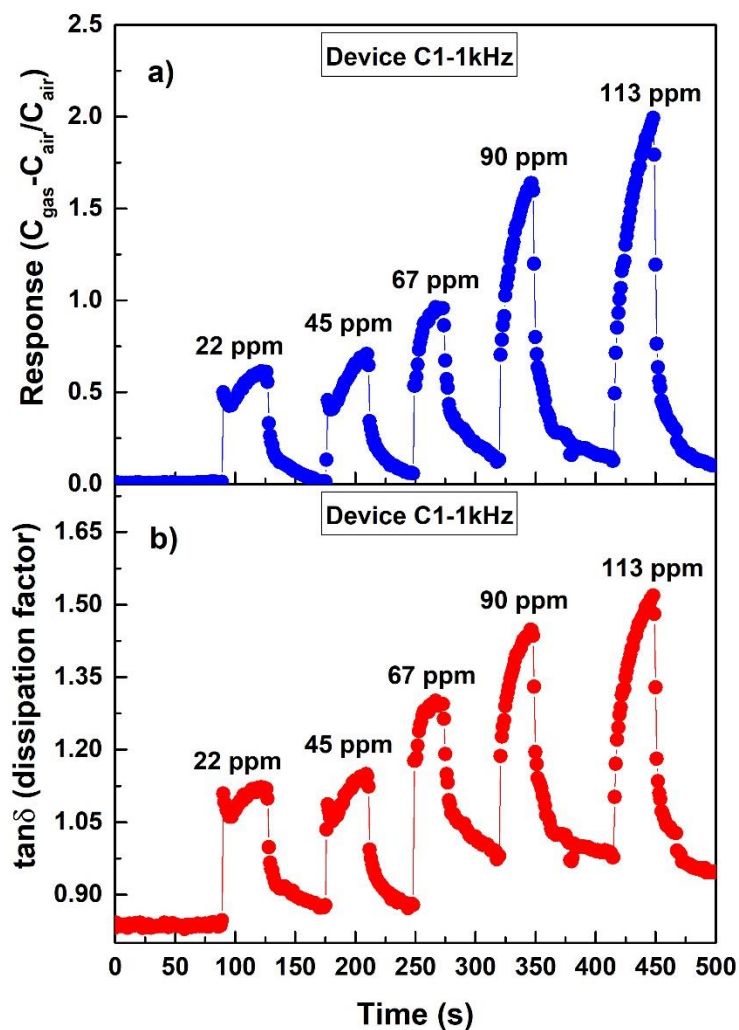
شکل (۵-۲۲) مقایسه حساسیت نسبی قطعه‌ی B1 و B2 در فرکانس‌ها و غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن

۳-۲-۵ پاسخ قطعه C1 و C2 به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف

شکل (۵-۲۳) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C1 را بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱ kHz نشان می‌دهد. با افزایش غلظت گاز در این قطعه نیز میزان ظرفیت افزایش پیدا کرده است و برگشت به حالت اولیه هنگام خارج کردن گاز در مدت زمان طولانی تری صورت می‌گیرد.

بررسی تغییرات عامل اتلاف در حضور گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس

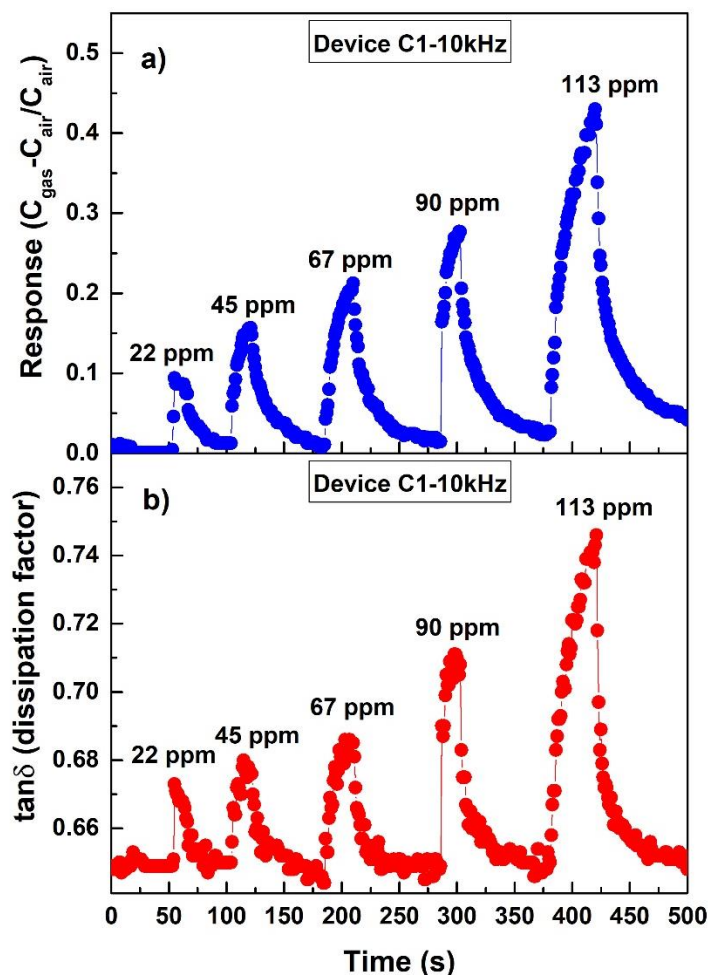
۱ kHz حاکی از این نکته است با افزایش غلظت گاز مقدار عامل اتلاف نیز افزایش می‌یابد.



شکل (۲۳-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz

شکل (۲۴-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C1 را بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz نمایش می‌دهد. پاسخی مطلوب و عاری از نوسانات زیاد که با افزایش غلظت گاز مقدار ظرفیت نیز افزایش پیدا کرده است. شکل b (۲۴-۵) تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی حسگری C1 را در غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در فرکانس ۱۰kHz نشان می‌دهد. میزان تغییرات عامل اتلاف در غلظت‌های پایین در

مقایسه با غلظت‌های بالای گاز سولفید هیدروژن بیشتر نوسان دارد، هر چند که با افزایش میزان غلظت گاز مقادیر عامل اتلاف نیز افزایش پیدا کرده است.



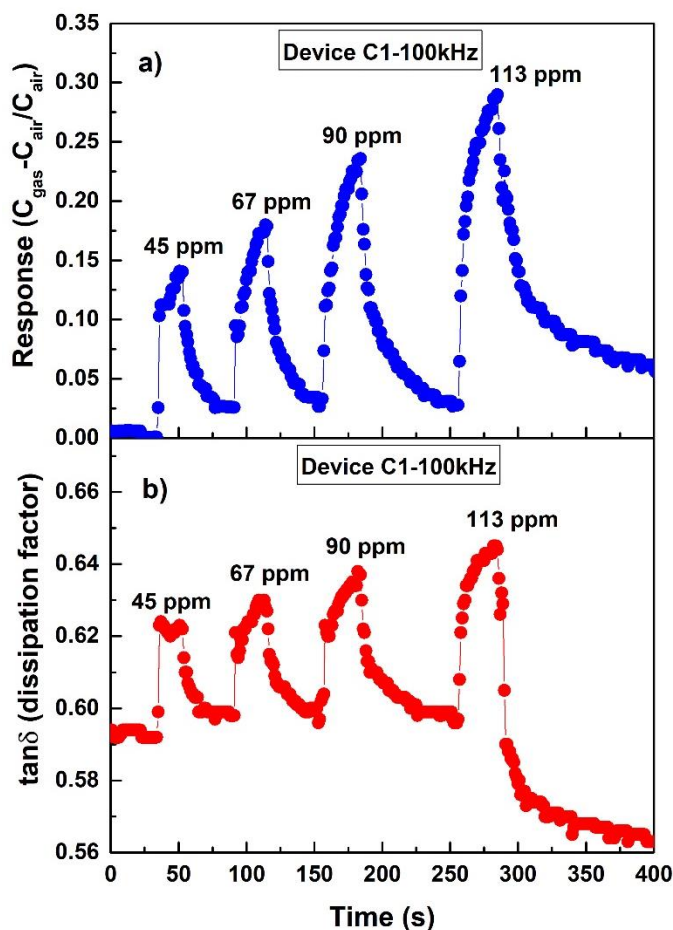
شکل (۲۴-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید

هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz

پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C1 را بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc

به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz در شکل (۲۵-۵) نشان داده شده است. جدا از این نکته که میزان پاسخ در مقایسه با فرکانس‌های قبلی کم‌تر است، پاسخی در این فرکانس برای غلظت پایین‌تر یعنی ۲۲ppm دیده نشد. برگشت پذیری حسگر به حالت پایه

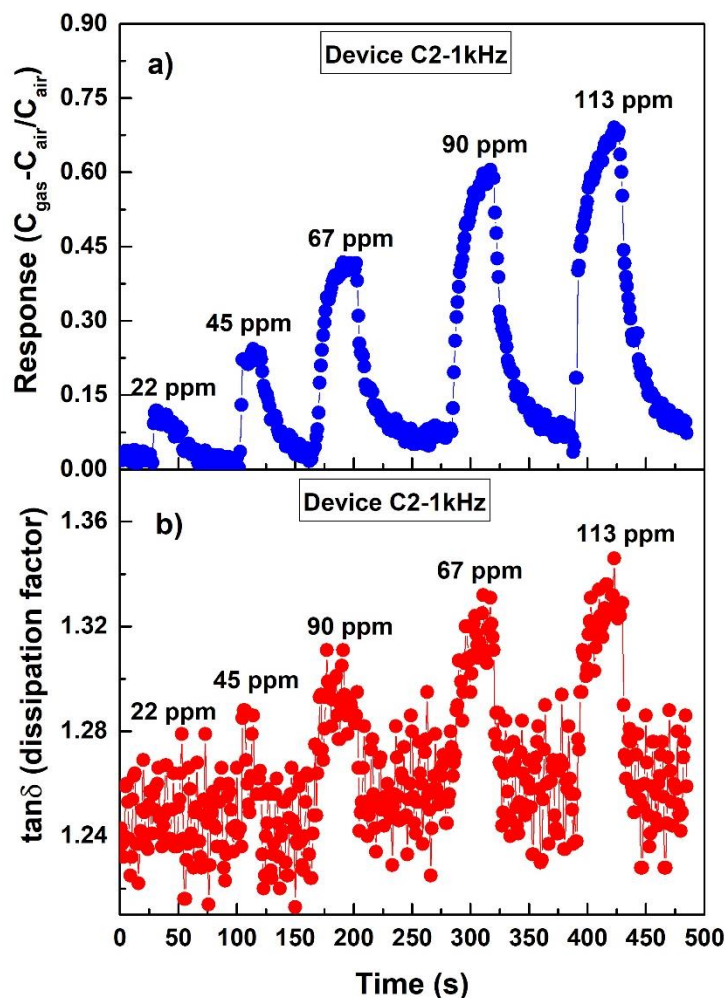
همانطور که در شکل نشان داده شده به طور کامل صورت نمی گیرد (در غلظت‌های بالا مشهودتر است).



شکل (۲۵-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید

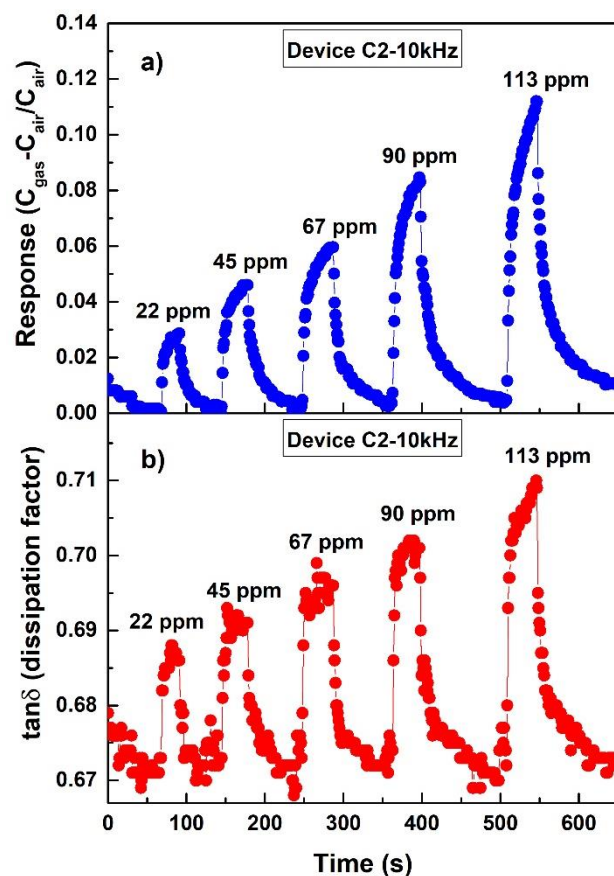
هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz

در شکل b(۲۵-۵) که تغییرات عامل اتلاف در فرکانس ۱۰۰kHz در غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن را نشان می‌دهد، شکل پاسخ تقریباً به مانند تغییرات ظرفیت است، به جز غلظت بالای ۱۱۳ppm که یکدفعه افت ناگهانی دارد. البته مقدار افت با توجه به محور عمودی که مقادیر عامل اتلاف را نشان می‌دهد، چندان زیاد نیست (در حدود ۰/۰۳).



شکل (۵-۲۶) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz

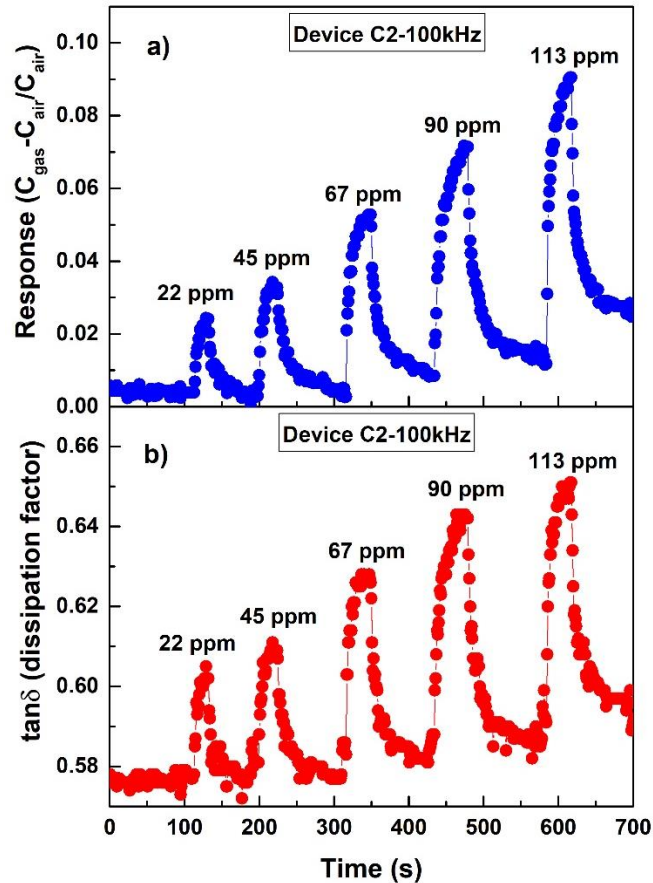
شکل (۵-۲۶) پاسخ حسگر خازنی قطعه‌ی C2 را بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱kHz نشان می‌دهد. در دو غلظت پایین در آغازین پاسخ تغییرات، رفتار متفاوتی دیده می‌شود که این رفتار در تغییرات عامل اتلاف نیز که در شکل b (۵-۲۶) نشان داده شده، مشهودتر است. میزان نوسانات مقادیر عامل اتلاف همانطور که از شکل پیداست، بسیار زیاد است به طوری‌که تشخیص میزان تغییرات را سخت می‌کند (بخصوص در غلظت‌های پایین).



شکل (۲۷-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید

هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz

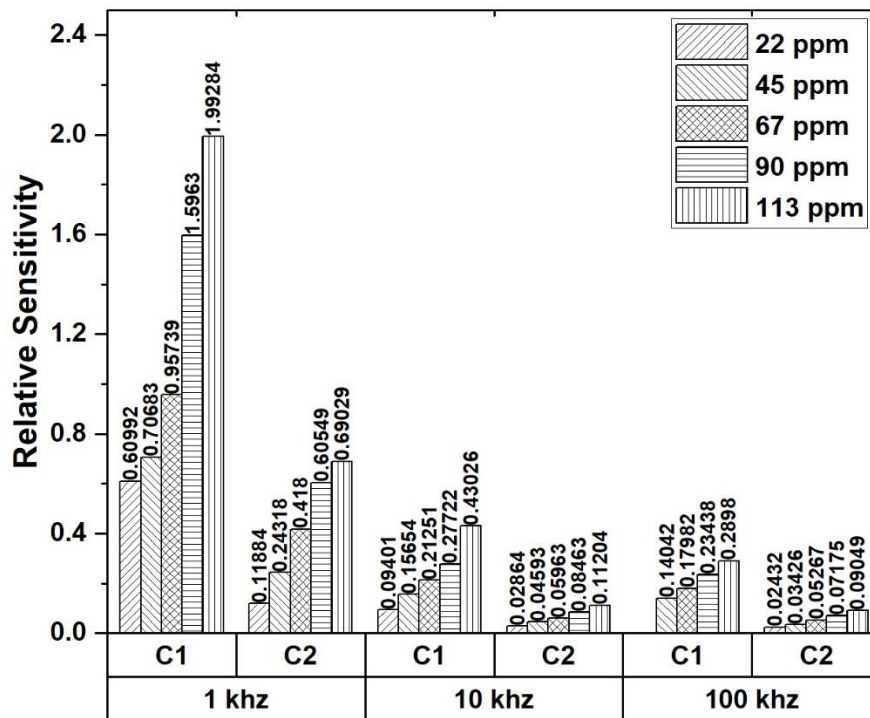
شکل های (۲۷-۵) و (۲۸-۵) پاسخ حسگر خازنی قطعه‌ی C2 را به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن به ترتیب در فرکانس های ۱۰kHz و ۱۰۰kHz نشان می‌دهد. در هر دو حالت با افزایش غلظت گاز مقدار ظرفیت نیز افزایش پیدا کرده است. زمان برگشت پذیری به حالت پایه بعد از خروج گاز همانطور که از شکل ها پیداست در غلظت‌های بالاتر در زمان طولانی تری نسبت به غلظت‌های پایین صورت می‌گیرد. تغییرات عامل اتلاف در هر دو فرکانس نیز نشان می‌دهد که با افزایش غلظت گاز مقادیر اتلاف نیز بیشتر می‌شود و همچنین از مقدار نوسانات کاسته می‌شود.



شکل (۵-۲۸) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی C2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید

هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz

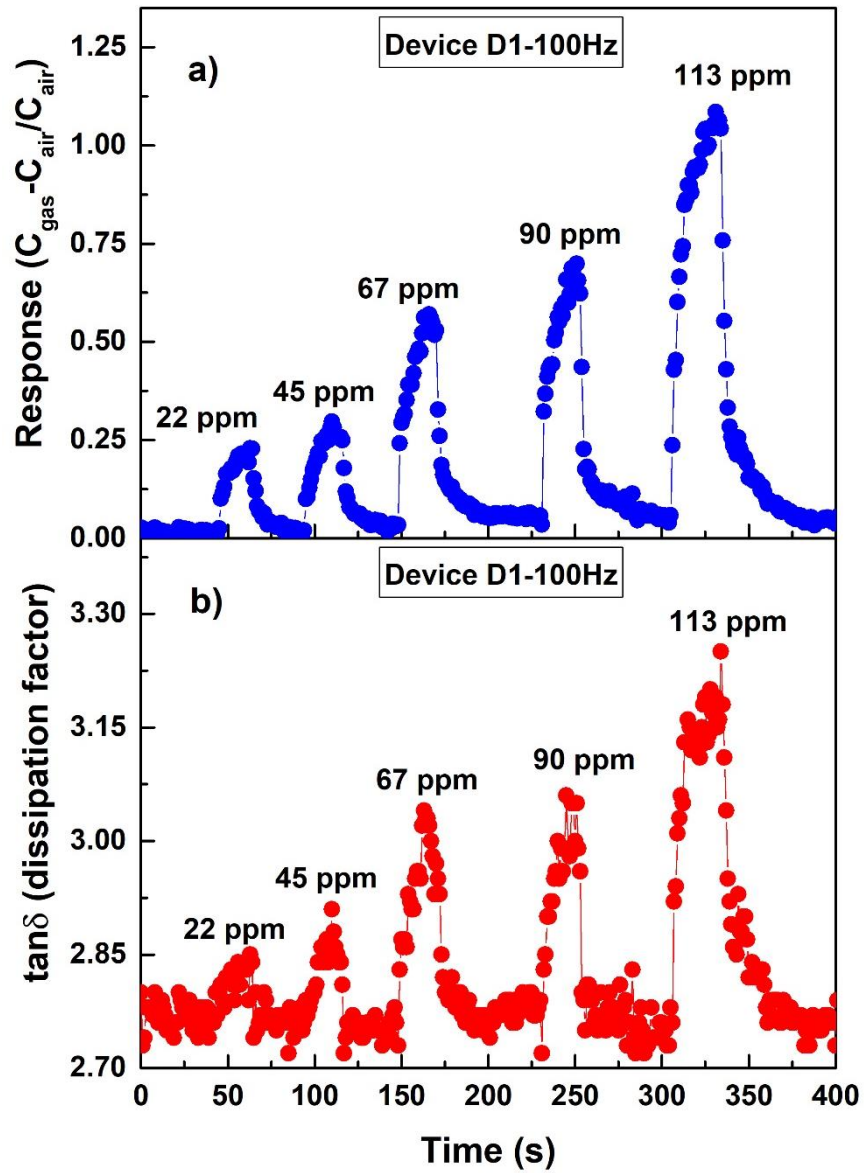
در انتهای این بخش نیز، مقایسه‌ای کوتاه بین دو قطعه C1 و C2 در فرکانس‌ها و غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن انجام می‌دهیم. شکل (۵-۲۹) حساسیت نسبی این دو قطعه را به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌ها و فرکانس‌های مختلف نمایش می‌دهد. شاید تنها تفاوت در اینجا نسبت به قطعات قبلی عدم پاسخ قطعه C1 در فرکانس ۱۰۰kHz به غلظت ۲۲ppm باشد، در حالی که قطعه C2 در این فرکانس به تمامی غلظت‌های گاز پاسخ (هر چند کوچک اما واضح) داده است. آنچه که در اینجا مشهود است، پاسخ‌های بهتر قطعه C1 نسبت به قطعه C2 است. میزان حساسیت نسبی قطعات نیز که در شکل (۵-۲۹) نشان داده شده در فرکانس ۱kHz به مراتب بهتر از فرکانس‌های بالا تر بوده است. واضح است که مقادیر حساسیت نسبی نیز در غلظت‌های بالاتر در مقایسه با غلظت‌های پایین‌تر، بیشتر است.



شکل (۵-۲۹) مقایسه حساسیت نسبی قطعه‌ی C1 و C2 در فرکانس‌ها و غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن

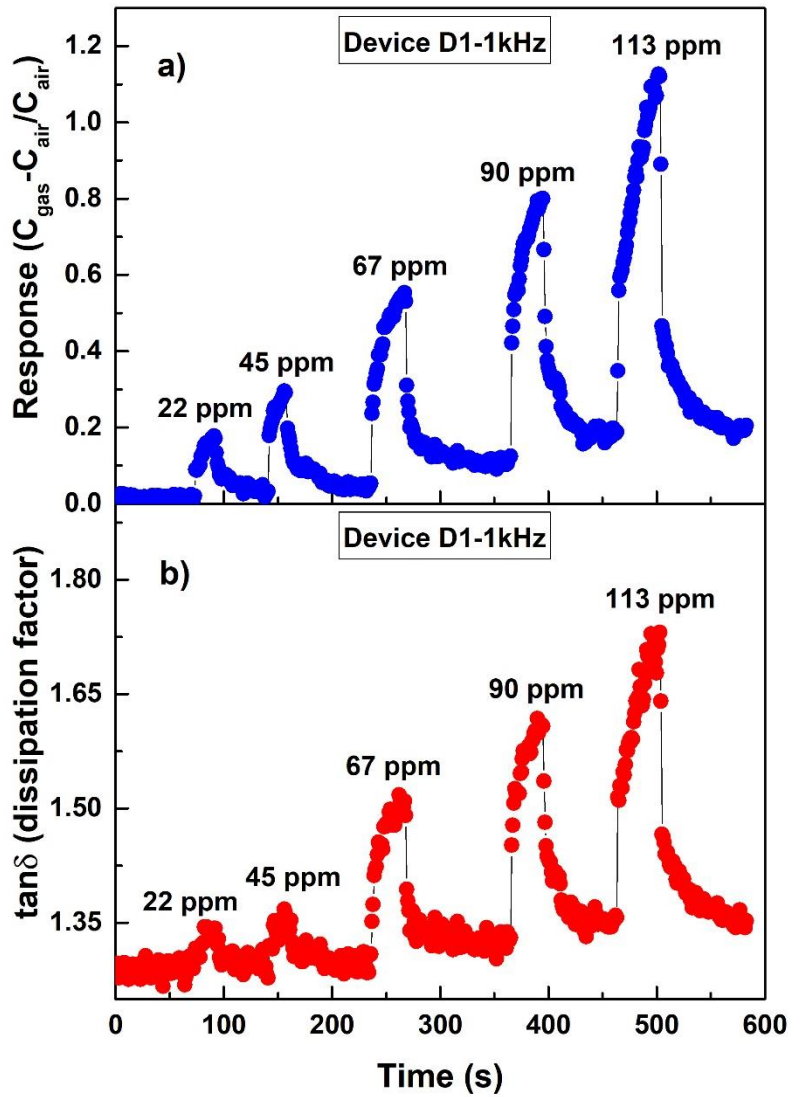
۴-۲-۵ پاسخ قطعه D1 و D2 به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف

شکل‌های (۵-۳۰)، (۵-۳۱)، (۵-۳۲) و (۵-۳۳) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف D1 را بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف به ترتیب در فرکانس‌های ۱۰۰ Hz، ۱ kHz، ۱۰ kHz و ۱۰۰ kHz نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌کنیم، در تمامی این فرکانس‌های با افزایش غلظت گاز، ظرفیت حسگر نیز افزایش پیدا می‌کند و میزان این تغییرات در فرکانس‌های پایین‌تر بیشتر است. ذکر این نکته خالی از لطف نیست که در بین قطعات حسگری ساخته شده، حسگر خازنی D1 در فرکانس پایین ۱۰۰ Hz به علت نوسانات کم به تغییرات غلظت گاز پاسخ داده است. در بین قطعات ساخته شده این تنها قطعه‌ای است که در این فرکانس نوسانات کمتری داشت. بررسی تغییرات عامل اتلاف در این چهار فرکانس در غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن با توجه به نمودارهای متناظر نشان می‌دهد که همچنان تغییرات عامل اتلاف در غلظت‌های بالاتر نوسانات کمتری دارد.



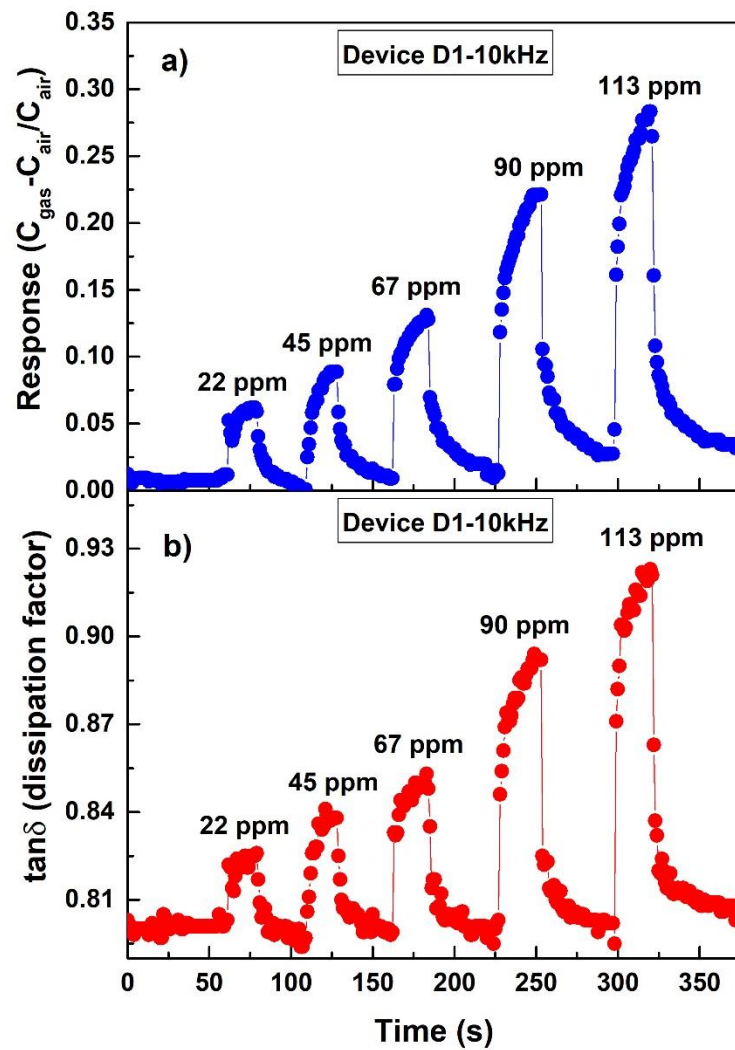
شکل (۵-۳۰) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید

هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰ Hz



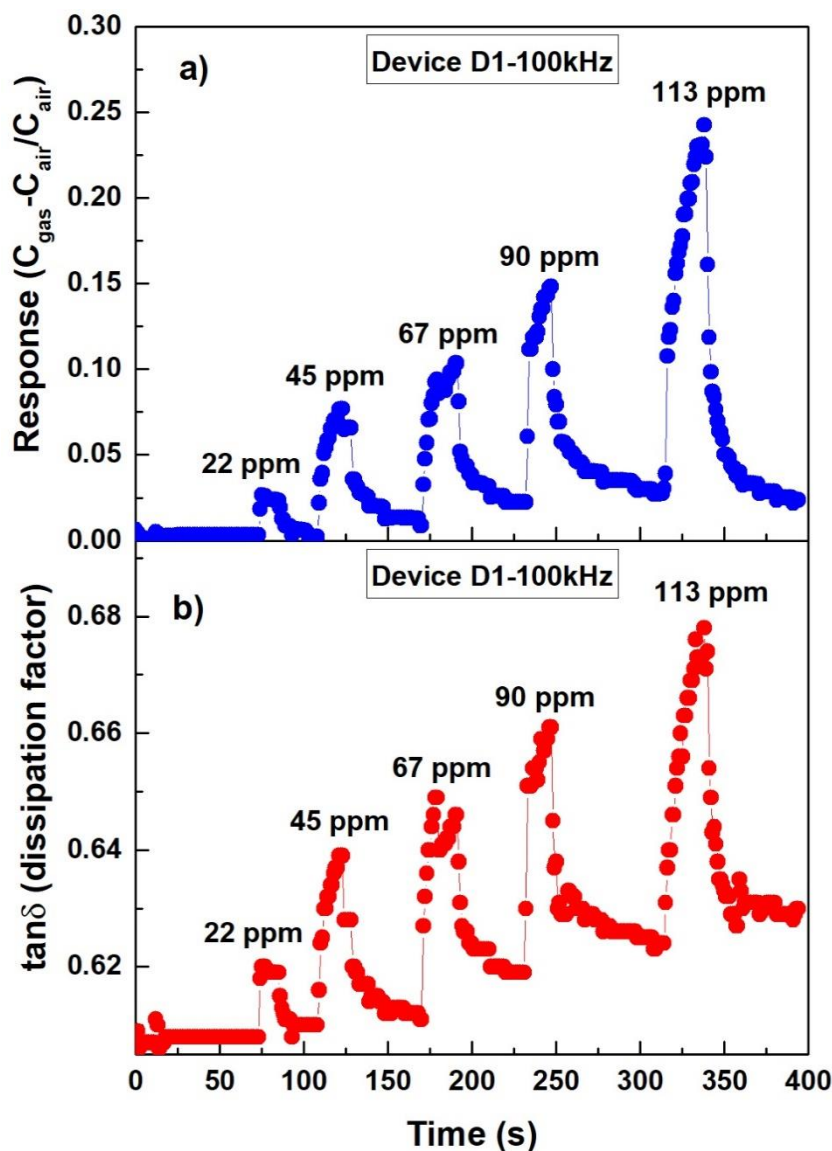
شکل (۵-۳۱) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به سولفید

هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱ kHz



شکل (۵-۳۲) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید

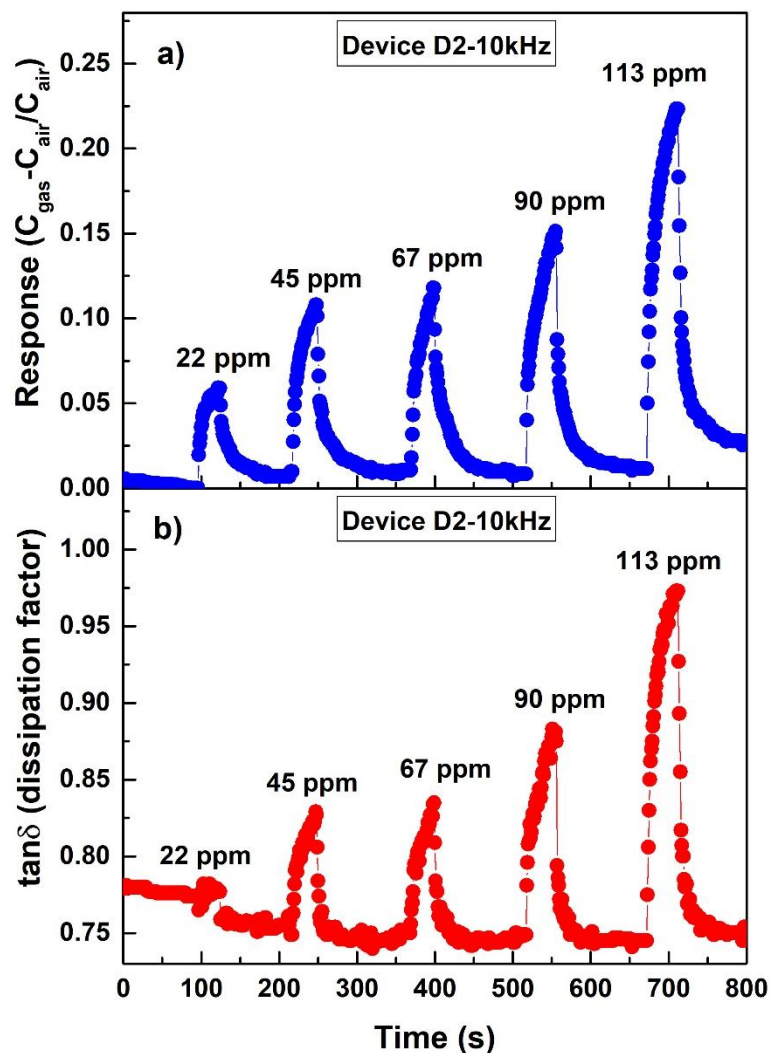
هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz



شکل (۳۳-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D1 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz

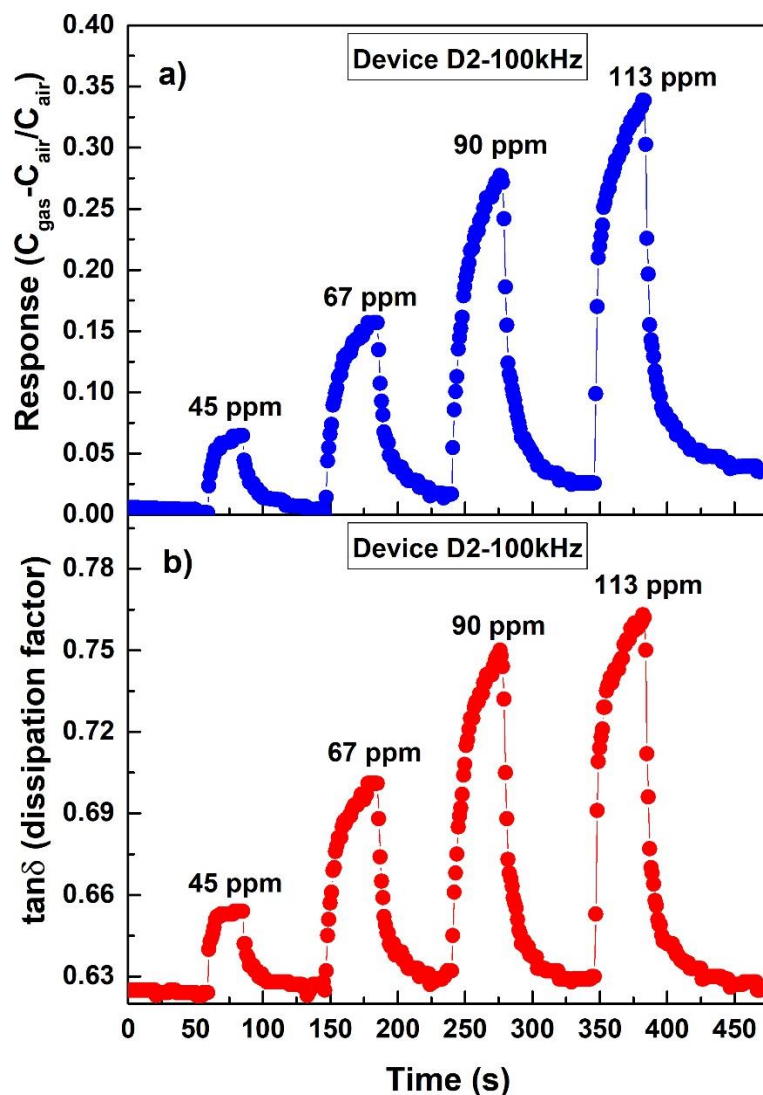
با وجود اینکه قطعه D1 در هر چهار فرکانس آنالیزی به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن پاسخ می‌دهد اما قطعه خازنی D2 نه تنها در فرکانس پایین ۱۰۰Hz بلکه در فرکانس بالاتر یعنی ۱kHz نیز از پایداری خوبی جهت بررسی پاسخ به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن برخوردار نیست. شکل (۳۴-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D2 را به

غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن در فرکانس ۱۰kHz نشان می‌دهد. پاسخ به مراتب پایدار، به غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن از این شکل مشهود است.



شکل (۳۴-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰kHz

شکل (۳۴-۵) به خوبی نشان می‌دهد که زمان برگشت پذیری به حالت پایه در غلظت بالاتر یعنی ۱۱۳ppm به مراتب طولانی تر از سایر غلظت‌ها است. هر چند تغییرات عامل اتلاف این قطعه در غلظت پایین یعنی ۲۲ppm چندان واضح نیست (نوسان زیاد) اما به مراتب در غلظت‌های بالاتر از پایداری بهتری برخوردار است.

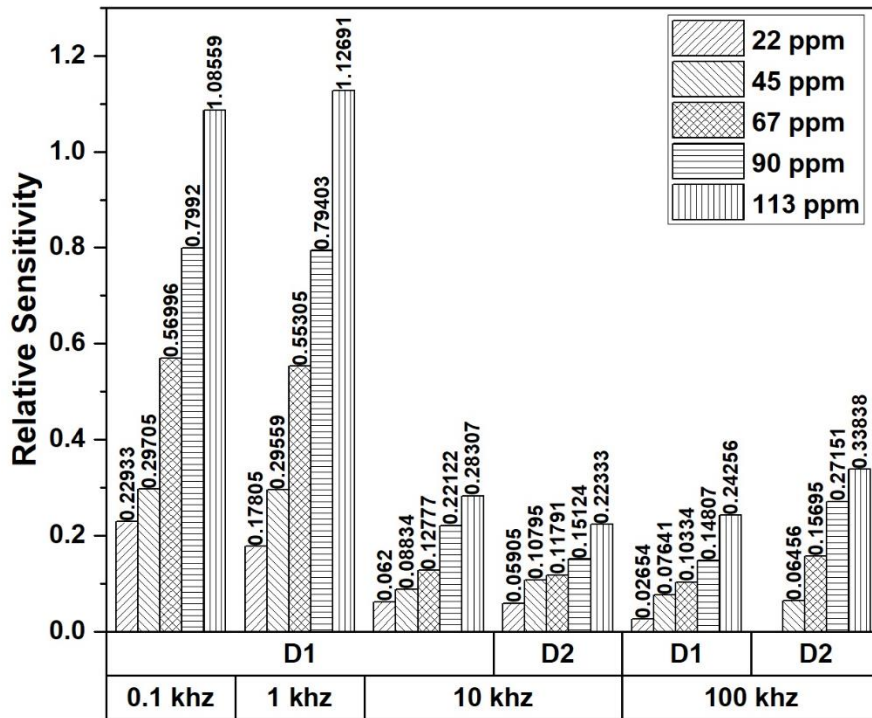


شکل (۳۵-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D2 بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz

شکل (۳۵-۵) پاسخ حسگر خازنی و تغییرات عامل اتلاف قطعه‌ی D2 را بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc به گاز سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف در فرکانس ۱۰۰kHz نشان می‌دهد. هر چند که در غلظت پایین ۲۲ppm پاسخی از این قطعه دیده نشد، با این حال در غلظت‌های بالاتر گاز سولفید هیدروژن ظرفیت حسگر تغییر پیدا کرده است. این شکل نشان می‌دهد که برگشت پذیری به طور کامل در این فرکانس پس از خروج گاز صورت نمی‌گیرد. تغییرات عامل اتلاف قطعه

خازنی D2 نیز در فرکانس 100kHz در شکل b (۳۵-۵) نشان داده شده است. با افزایش غلظت گاز همانطور که پیداست، مقدار عامل اتلاف نیز افزایش پیدا می کند.

در ادامه مقایسه ای هم بین پاسخ های قطعات D1 و D2 به گاز سولفید هیدروژن در فرکانس ها و غلظت های مختلف صورت می گیرد. شکل (۳۶-۵) نمودار حساسیت نسبی قطعات D1 و D2 را در فرکانس ها و غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن نمایش می دهد. آنچه که در این شکل واضح است، این است که میزان حساسیت به گاز سولفید هیدروژن در فرکانس های پایین به مراتب بیشتر از فرکانس های بالاتر است. از طرف دیگر میزان حساسیت نسبی به گاز سولفید هیدروژن در غلظت های بالا در مقایسه با غلظت های پایین بیشتر است. قطعه D1 تنها حسگری از نوع خازنی بوده که علاوه بر فرکانس های مورد مطالعه در سایر قطعات در فرکانس 100Hz نیز به گاز سولفید هیدروژن در غلظت های مختلف پاسخ داده است. نکته جالب توجه در فرکانس 100kHz است، جایی که میزان حساسیت نسبی قطعه D2 کمی بیشتر از قطعه D1 در همان فرکانس است. میزان تغییرات حساسیت نسبی در این دو قطعه در فرکانس های بالا چند زیاد نیست و اختلاف کمتری در مقایسه با سایر قطعات در این فرکانس ها دیده می شود.



شکل (۵-۳۶) مقایسه حساسیت نسبی قطعه‌ی D1 و D2 در فرکانس‌ها و غلظت‌های مختلف گاز سولفید هیدروژن

۵-۲-۵-۵ مقایسه حساسیت نسبی حسگرهای خازنی ساخته شده به گاز سولفید

هیدروژن در غلظت‌های مختلف

در این قسمت اجازه بدهید مقایسه‌ی کوتاه و مختصر در رابطه با میزان حساسیت نسبی حسگرهای خازنی ساخته شده در فرکانس‌های مختلف نسبت به گاز سولفید هیدروژن داشته باشیم. برای اینکه حجم زیاد اطلاعات، ممکن است پیچیدگی کار را بیشتر کند و به نتیجه‌گیری‌های غیر منطقی منجر شود، ذکر چند نکته را مفید می‌دانم. تا اینجا ۸ قطعه در فرکانس‌های مختلف در حضور گاز سولفید هیدروژن با غلظت‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است. از بین این ۸ قطعه، قطعاتی را که پاسخ به مراتب بهتری داشته‌اند، جهت ادامه کار بر اساس نکات زیر برگزیدیم.

۱. با توجه به نمودارهای مقایسه‌ی در آخر هر بخش، واضح است که قطعات با فاصله بین

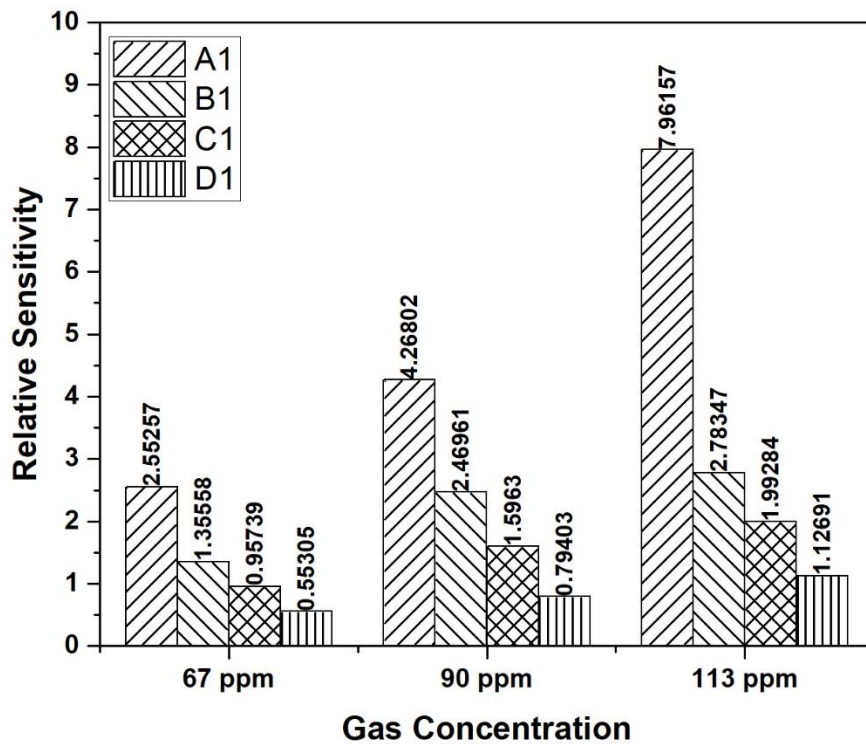
الکترودی ۲۰۰ میکرومتر یعنی A1، B1، C1 و D1 نسبت به قطعه متناظر با فاصله بین

الکترودی ۳۰۰ میکرومتر پاسخ بهتری داشته‌اند.

۲. قطعات انتخاب شده عموماً در فرکانس پایین تر یعنی ۱kHz حساسیت نسبی بیشتری داشته است.

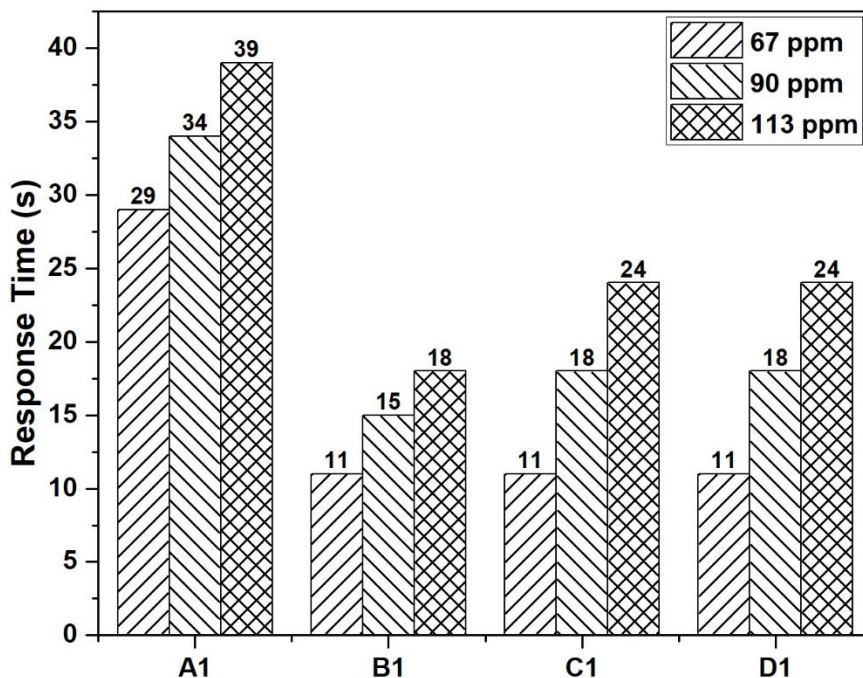
پس بدین ترتیب برای بررسی سایر پارامترهای حسگری، چهار قطعه A1، B1، C1 و D1 را برای ادامه کار انتخاب کردیم. در ضمن طبق آنالیز نمودارها و بررسی پاسخ های صورت گرفته، از آنجا که پاسخ های مطلوب تر در غلظت های بالاتر از ۴۵ppm صورت گرفته و نیز مقادیر عامل اتلاف کمتر نوسانی بوده است، توجه خود را معطوف به سه غلظت بالاتر کردیم.

شکل (۵-۳۷) نمودار حساسیت نسبی قطعه های A1، B1، C1 و D1 در غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن را در فرکانس ۱kHz نمایش می دهد. همانطور که در شکل پیداست قطعه A1 به مراتب پاسخ بهتری از بقیه قطعات در غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن داشته است. اما این به طور عمومی به معنای بهتر بودن یک حسگر نیست، چرا که سایر پارامترهای حسگری که در فصل ۱ به آن ها اشاره کردیم باید مورد بررسی قرار گیرد. مهم تر از همه اینکه آیا قطعات این پاسخ ها را بعد از طی مدتی نیز تکرار خواهند کرد. زمان برگشت پذیری را در اینجا مورد بررسی قرار نخواهیم داد چرا که برگشت پذیری کاملاً صورت نگرفته است.



شکل (۵-۳۷) مقایسه حساسیت نسبی قطعه های A1, B1, C1 و D1 در غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن در

فرکانس ۱ kHz



شکل (۵-۳۸) مقایسه زمان پاسخ قطعه های A1, B1, C1 و D1 در غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن در

فرکانس ۱ kHz

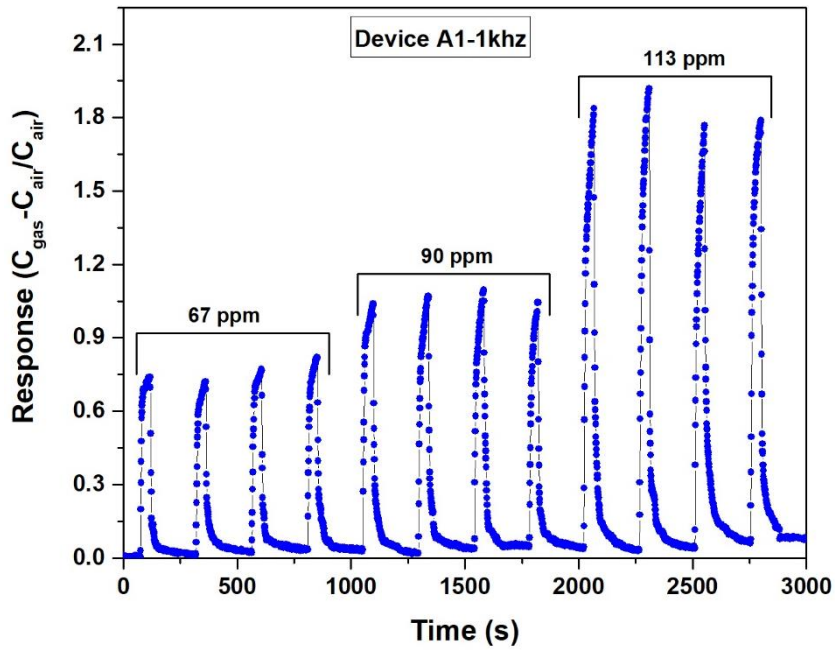
شکل (۵-۳۸) نمودار زمان پاسخ قطعه های A1، B1، C1 و D1 در غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن در فرکانس ۱kHz را نمایش می دهد. زمان پاسخ قطعه A1 در مقایسه با سایر قطعات فاصله قابل توجهی دارد در عین حال که میزان حساسیت نسبی این قطعه بیشتر از بقیه است. از طرفی دیگر، زمان پاسخ قطعات دیگر تقریباً با یکدیگر برابر است. به عنوان مثال زمان پاسخ حسگر های B1، C1 و D1 در غلظت ۶۷ppm گاز سولفید هیدروژن حدود ۱۱ ثانیه است.

۶-۲-۵-۵ تکرار پذیری حسگرهای انتخاب شده بعد از یک ماه

به منظور استفاده های عملی از یک حسگر باید حتماً تکرار پذیری پاسخ اولیه وجود داشته باشد، یا حداقل در مدت زمان های بعدی تغییرات پاسخ کمتری داشته باشد. تکرار پذیری در مدت زمان طولانی می تواند اعتماد سازی را نسبت به آن حسگر بالا ببرد، به همین دلیل این پارامتر از اهمیت ویژه ای بخصوص در حسگر های بر پایه مواد آلی وجود دارد. همانطور که در بخش اول پژوهش هم دیدیم حسگر بر پایه PPy/BrAlPc هر چند پاسخ واضحی به ۱۰۰ppm گاز سولفید هیدروژن داشت اما میزان حساسیت نسبی آن به شدت طی مدت طولانی کاهش داشت.

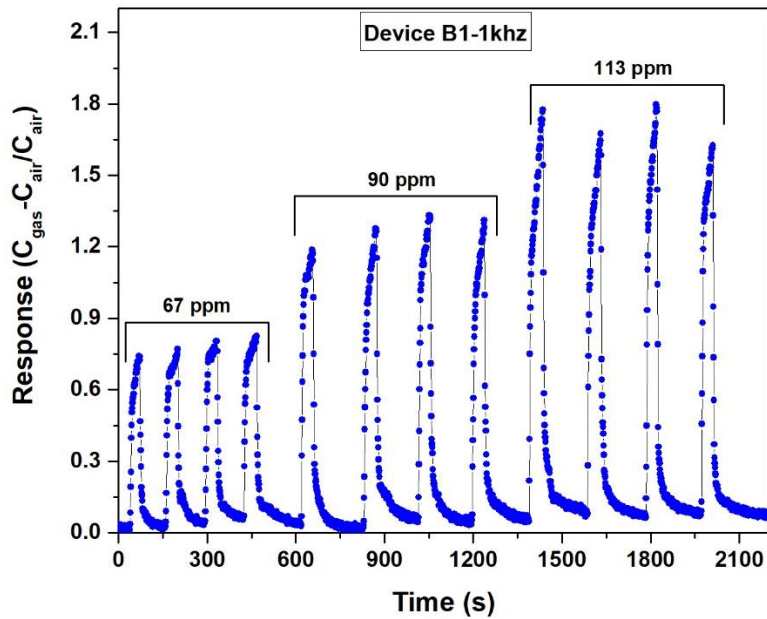
بعد از حدود یک ماه حسگر های انتخاب شده در فرکانس ۱kHz در حضور غلظت های مختلف

گاز سولفید هیدروژن مورد آزمون مجدد قرار گرفتند.

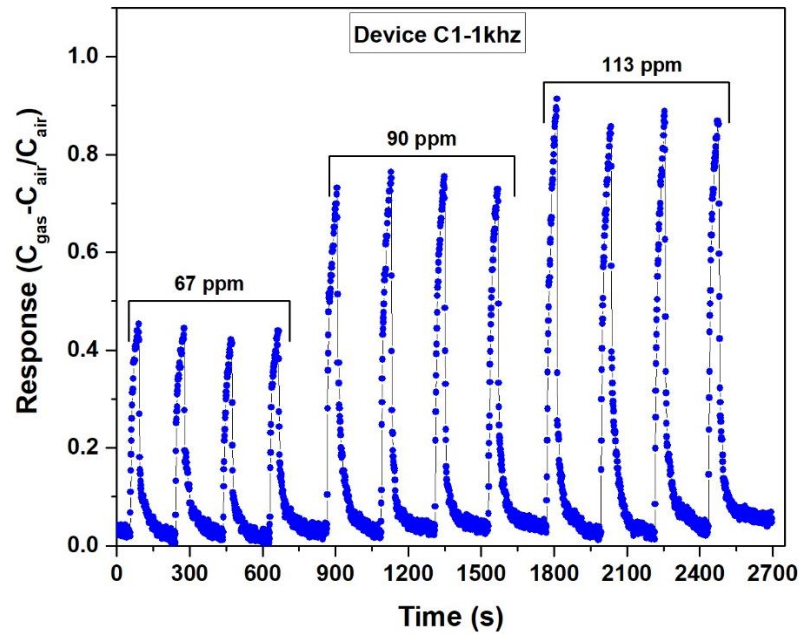


شکل (۳۹-۵) پاسخ قطعه A1 به غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz

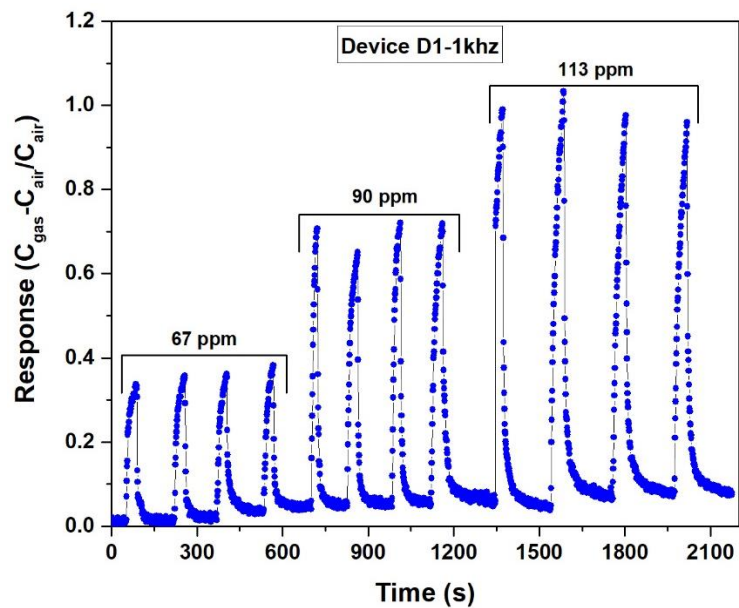
شکل های (۳۹-۵) تا (۴۲-۵) پاسخ قطعات انتخاب شده را به غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz نشان می دهند.



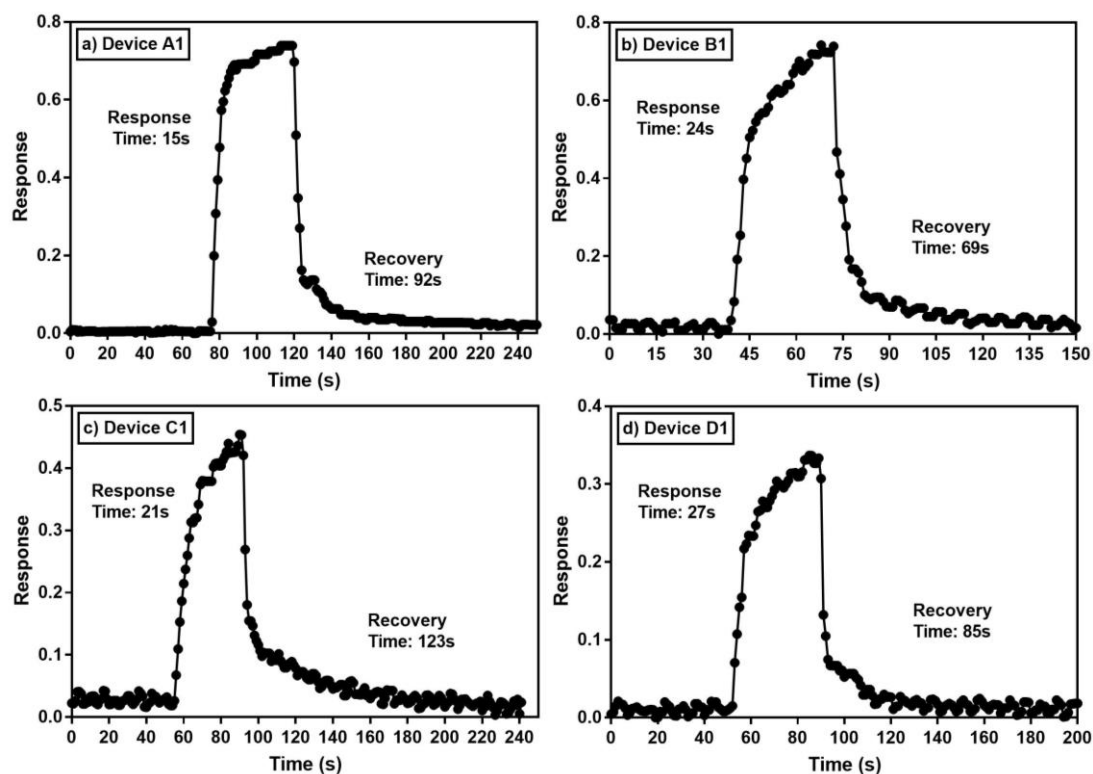
شکل (۴۰-۵) پاسخ قطعه B1 به غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz



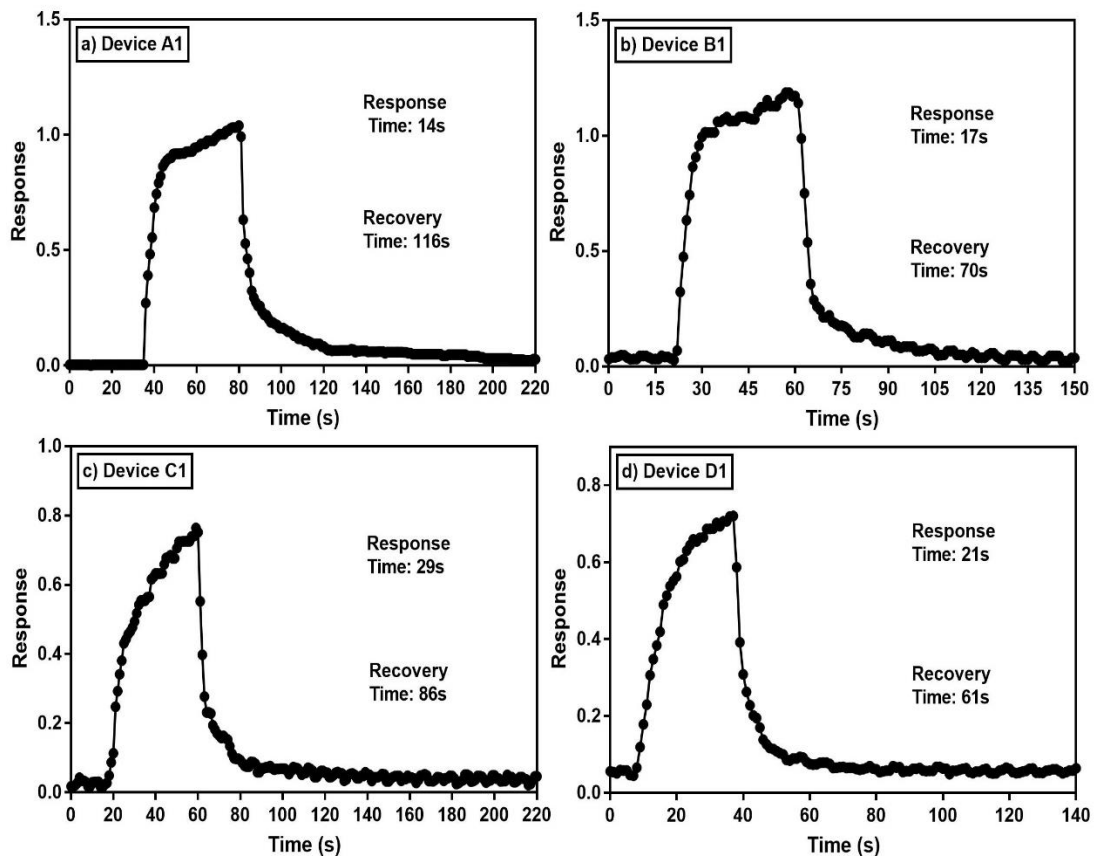
شکل (۴۱-۵) پاسخ قطعه C1 به غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz نتایج نشان می دهد که تقریباً در چهار چرخه متوالی که تزریق گاز به محفظه صورت گرفته، پاسخ ها تکرار شده اند و با افزایش غلظت گاز مقدار پاسخ نیز بیشتر می شود. نمونه ای از نمودار پاسخ این حسگر ها در یک چرخه به طور جداگانه در شکل های (۴۳-۵) تا (۴۵-۵) آورده شده است.



شکل (۴۲-۵) پاسخ قطعه D1 به غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن در چهار چرخه متوالی در فرکانس ۱kHz



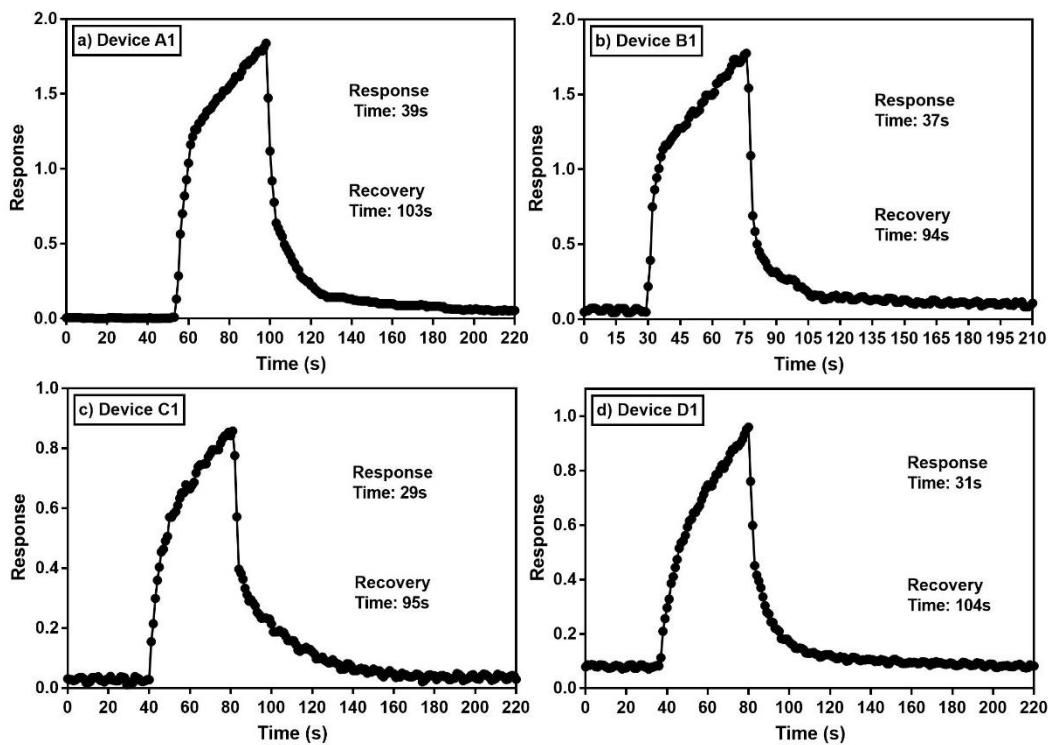
شکل (۴۳-۵) پاسخ حسگرهای خازنی انتخاب شده به ۶۷ppm گاز سولفید هیدروژن بعد از ۳۰ روز در یک چرخه (۴۳-۵) نمونه ای از پاسخ حسگرهای خازنی انتخاب شده را به ۶۷ppm گاز سولفید هیدروژن بعد از ۳۰ روز در یک چرخه نشان می دهد. زمان های پاسخ و برگشت نیز (براساس ۹۰ درصد پاسخ بیشینه و برگشت کمینه) به طور جداگانه در هر یک از نمودار های شکل (۴۳-۵) نمایش داده شده است. از یک سو، مقایسه زمان های پاسخ با ۳۰ روز قبل (متناظر با شکل (۳۸-۵)) نشان می دهد که زمان های پاسخ کمی بیشتر شده است. از سویی دیگر، طولانی ترین زمان برگشت به حالت اولیه بعد از ۳۰ روز در غلظت ۶۷ppm گاز سولفید هیدروژن، مربوط به حسگر خازنی C1 است.



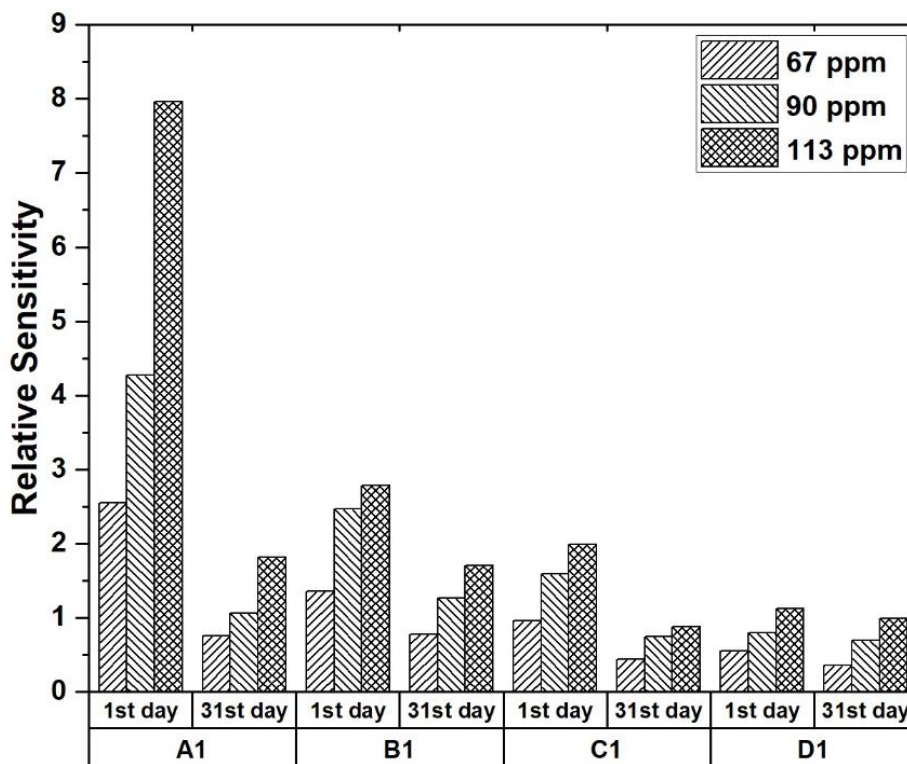
شکل (۴۴-۵) پاسخ حسگرهای خازنی انتخاب شده به ۹۰ ppm گاز سولفید هیدروژن بعد از ۳۰ روز در یک چرخه مطالعه زمان های پاسخ حسگرهای خازنی بعد از ۳۰ روز در غلظت ۹۰ ppm گاز سولفید هیدروژن در شکل (۴۴-۵) نشان می دهد که تغییرات چندانی در زمان پاسخ نسبت به یک ماه قبل صورت نگرفته است به جز برای قطعه C1. در اینجا، دو قطعه B1 و D1 با توجه به شکل (۴۴-۵) به طور میانگین زمان برگشت کوتاهتری نسبت به سایر قطعات داشته اند. بررسی نمودار های پاسخ حسگرهای خازنی انتخاب شده در غلظت ۱۱۳ ppm گاز سولفید هیدروژن در یک چرخه روشن می سازد که زمان های پاسخ نسبت به یک ماه قبل (در مقایسه با شکل (۳۸-۵)) طولانی تر گشته است. از طرفی دیگر، زمان های برگشت به حالت اولیه به طور میانگین در هر چهار قطعه خازنی تقریباً یکسان است، همانطور که در نمودار های شکل (۴۵-۵) ترسیم شده است.

مقایسه میزان این پاسخ ها نسبت به ۳۰ روز قبل واقعیت تکرار پذیری را به شکل بهتری نیز

آشکار می کند.



شکل (۴۵-۵) پاسخ حسگرهای خازنی انتخاب شده به گاز سولفید هیدروژن بعد از ۳۰ روز در یک چرخه



شکل (۴۶-۵) مقایسه حساسیت نسبی قطعه های A1, B1, C1 و D1 در غلظت های مختلف گاز سولفید هیدروژن در

فرکانس ۱kHz بعد از یک ماه

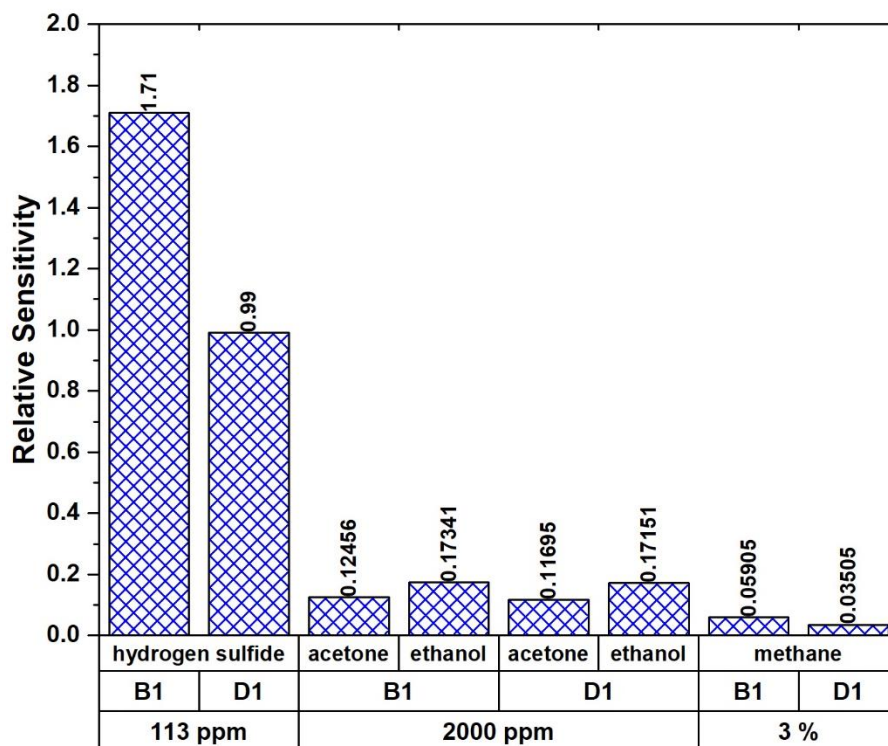
شکل (۵-۴۶) نمودار حساسیت نسبی قطعه های حسگری ساخته شده را در روز اول و بعد از یک ماه نشان می دهد. همانطور که مشاهده می کنیم، بعد از یک ماه همان پاسخ های اولیه تکرار نشده اند و میزان حساسیت نسبی در همه قطعات نسبت به گاز سولفید هیدروژن در غلظت های مختلف، کاهش را نشان می دهد. نگاه دقیق تر به این نمودار نشان می دهد که افت حساسیت در قطعه A1 بیشتر از سایر حسگر ها بوده، در حالی که در قطعه D1 کمترین افت را داشته ایم. شاید نقص عمده حسگر های بر پایه مواد آلی همین تکرار پذیری باشد. با این حال بعد از حدود یک ماه پاسخ ها کاملا واضح و قابل قبول هستند (علی رغم کاهش حساسیت نسبت به ۳۰ روز قبل).

۷-۲-۵-۵-گزینش گری حسگرهای انتخاب شده

خصوصیات و پارامترهای زیادی وجود دارد که می تواند برای ارزیابی عملکرد یک حسگر گازی مورد استفاده قرار گیرد. یکی از مهم ترین پارامترهای عملکردی گزینش گری می باشد. گزینش گری یا همان انتخاب گری یک قطعه حسگری اندازه گیری توانایی آن برای پاسخ دادن، تنها به حضور گاز خاص است، در حالی که سایر عوامل (حضور گاز های ثانویه) را نادیده بگیرد. یک حسگر گازی ایده آل فقط به یک مولکول گاز واکنش نشان می دهد، به عبارتی تولید یک سیگنال الکتریکی، بدون نویز حاصل از سایر آلودگی های محیطی. چنین حسگری عملا در شرایط واقعی در دسترس نیست.

با توجه به نتایج آنالیز های بدست آمده، و با در نظر گرفتن پارامتر های زمان پاسخ حسگر ها، تکرار پذیری و میزان کاهش حساسیت، گزینش گری را برای دو قطعه B1 و D1 را در حضور گاز های مختلف بررسی کردیم. میزان حساسیت نسبی به شکل کاملا استاتیک در حضور گاز های متان، اتانول و استون برای هر دو قطعه تقریبا مشابه هم بود. شکل (۵-۴۷) میزان حساسیت حسگر های B1 و D1 را در حضور گازهای آزمون شده (با غلظت های معین) نشان می دهد. حضور این گاز ها با غلظت مشابه نسبت به سولفید هیدروژن تاثیر آنچنانی در پاسخ ایجاد نمی کند (نشان از انتخاب گری خوب)،

به همین دلیل از غلظت هایی که تاثیر قابل ملاحظه ای در پاسخ حسگر های خازنی ساخته شده داشته، استفاده کردیم.



شکل (۴۷-۵) حساسیت نسبی حسگر های خازنی B1 و D1 به گاز های سولفید هیدروژن، استون، اتانول و متان با غلظت های معین

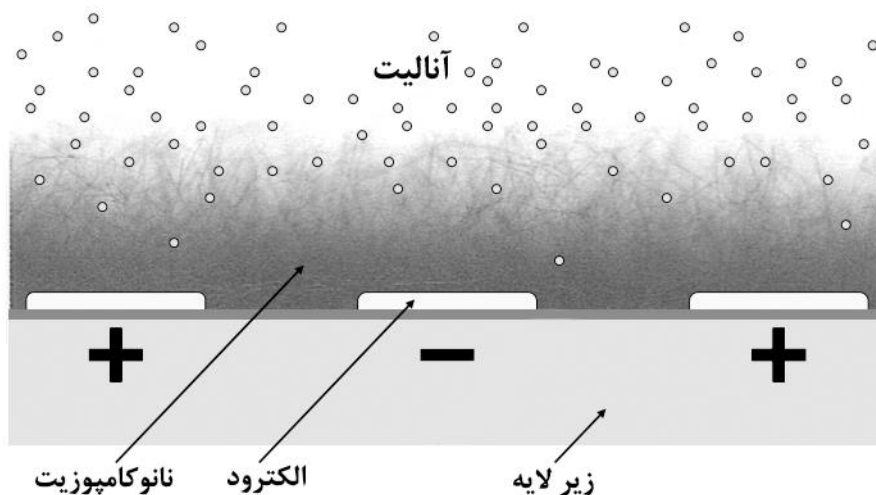
حساسیت نسبی حسگر های B1 و D1 به گاز های اتانول و استون با غلظت حدود ۲۰۰۰ ppm و هم چنین گاز متان با غلظت حدود ۳ درصد در مقایسه با ۱۰۰ ppm گاز سولفید هیدروژن (با حساسیت بالا) بسیار کمتر است. با توجه به آنالیز فقط این چهار گاز می توان گفت به طور عمومی حسگر خازنی ساخته شده بر پایه نانوکامپوزیت Pani/BrAlPc از انتخاب گری خوبی برخوردار است. در مجموع تحقیقات صورت گرفته بر روی حسگرهای ساخته شده، این تنها موردی بود که به گاز متان با غلظت حدود ۳ درصد پاسخ داد و در سایر موارد در دمای اتاق موفق به دریافت پاسخی نشدیم!

۵-۶ بحث و نتیجه گیری

همانطور که قبلا ذکر شد، ظرفیت یک حسگر خازنی را می توان به طور کلی به شکل زیر معرفی کرد.

$$C \propto f(\varepsilon, d, A) \quad (5-6)$$

بستگی به غلظت گاز هدف در محیط، یکی از پارامترهای رابطه (۵-۶)، فاصله بین الکترودها (d)، ثابت دی الکتریک (ε) و یا مساحت بین الکترودها (A)، در حسگرهای خازنی باید تغییر پیدا کند [۵۸]. وقتی که حسگر خازنی ساخته شده بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc در معرض گازهای هدف قرار می گیرد، مولکول های گاز هدف در سطح ماده جذب می شوند. جذب مولکول های گاز هدف در سطح منجر تغییر در خواص دی الکتریک ماده موثر می گردد که به صورت تغییر در ظرفیت قابل اندازه گیری است [۶۵]. شکل (۴۸-۵) تصویر طرح واره ای نمای عرضی از حسگر خازنی است که به طور کیفی مکانیزم پاسخ را نشان می دهد.

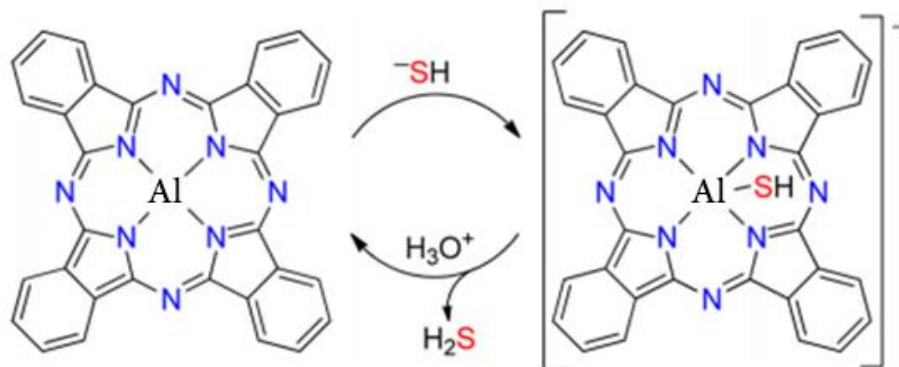
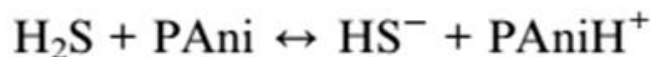


شکل (۴۸-۵) تصویر طرح واره ای نمای عرضی حسگر خازنی که به طور کیفی مکانیزم پاسخ را نشان می دهد. جذب مولکول های گاز هدف منجر به تغییر در خواص دی الکتریک (نانوکامپوزیت) می گردد، در نتیجه یک تغییر قابل اندازه گیری در ظرفیت حسگر ایجاد می شود.

واضح است که با افزایش غلظت گاز هدف میزان نفوذ در سطح بیشتر می گردد و به همین دلیل ظرفیت در غلظت های بالا افزایش پیدا می کند مگر در حالتی که حسگر خازنی به حالت اشباع برسد.

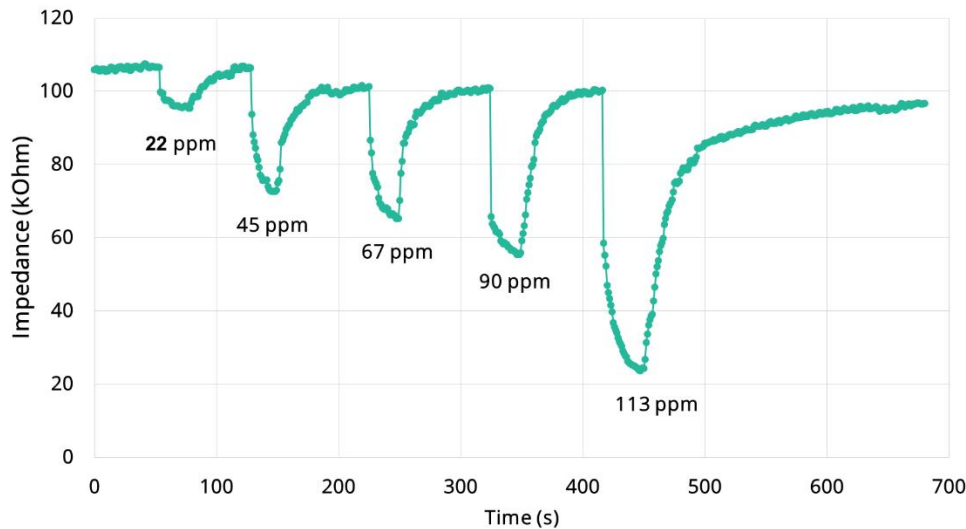
بدین معنی که عملاً در حالت اشباع با افزایش غلظت گاز تغییری قابل ملاحظه ای در پاسخ حسگر رخ نمی دهد. هیچ حالت اشباعی در حسگرهای خازنی ما در غلظت های مورد بررسی، دیده نشد. از طرف دیگر شکل الکتروودهای طراحی شده برای حسگرهای خازنی می تواند در کارایی حسگر تاثیر گذار باشد، بطوریکه کاهش فاصله بین الکتروودها منجر به افزایش ظرفیت، کاهش نسبت سیگنال به نویز و از همه مهم تر تاثیر بسزایی در افزایش حساسیت به گاز هدف می تواند داشته باشد. نکته دیگر اینکه، جذب گاز هدف در سطح ماده دی الکتریک بخصوص مواد پلیمری می تواند از طریق ایجاد آماس یا تورم^{۲۸} نیز منجر به تغییرات ظرفیت حسگر خازنی گردد. اما این پدیده در ساختارهای نیمه صلب پلیمری مثل پلی آنیلین و پلی پیروول و حتی فتالوسیانین رخ نمی دهد. لازم به توضیح است که فرضیات فوق زمانی صحیح تر خواهد بود که شکل لایه در همه قطعات یکی باشد (فرض خیلی ایده آل) که عملاً اینطور نخواهد بود. پس می توان اذعان کرد که مکانیزم های متفاوتی در تغییرات ظرفیت پس از جذب گاز در سطح لایه دی الکتریک رخ می دهد. این پدیده تنها مختص حسگرهای خازنی نیست و در تمامی حسگرها وجود دارد. آنچه که مسلم است، در حسگرهای گازی یک مکانیزم می تواند غالب تر از سایر مکانیزم های رخ داده، باشد. به عنوان مثال، با فرض حتی یکنواخت بودن لایه ها در بین الکتروودهای لایه نشانی شده، مورفولوژی سطح این لایه ها (نانوکامپوزیت) حتماً متفاوت خواهد بود. از طرف دیگر حتی در بین یک تک الکتروود بین الکتروودهای شانه ای به دلیل تفاوت در مورفولوژی سطح، ممکن است خازن هایی با ابعاد مختلف داشته باشیم. این موارد ممکن است از دلایل افت و خیز در پاسخ های حسگرهای خازنی ساخته شده با قرار گرفتن در معرض گاز سولفید هیدروژن باشد. مطالعه و بررسی این فرضیات نیازمند آنالیز پیشرفته ای چون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است که عملاً در دسترس نبود.

^{۲۸} Swelling



شکل (۵-۴۹) واکنش گاز سولفید هیدروژن با نانوکامپوزیت PAni/BrAlPc

نکته دیگر اینکه، جذب گاز سولفید هیدروژن در سطح ماده کامپوزیت PAni/BrAlPc ممکن است با واکنشی به شکل (۵-۴۹) همراه باشد که منجر به آرایش هر دو ماده تشکیل دهنده نانوکامپوزیت یعنی آنیلین و فتالوسیانین گردد. آرایش این دو ماده منجر افزایش رسانندگی خواهد شد (هر دو ماده آنیلین و فتالوسیانین رفتار P گونه دارند (نیم رسانای نوع P)). به عبارتی دیگر، اگر آنالیزهای حسگری را در حضور گاز سولفید هیدروژن به شکل مقاومتی انجام می دادیم، بایستی شاهد کاهش مقاومت حسگر (افزایش رسانندگی) بودیم که عملاً هم طبق آزمون انجام گرفته، همین اتفاق رخ می دهد (شکل ۵-۵۰). پاسخ مقاومتی حسگر PAni/BrAlPc به گاز سولفید هیدروژن در غلظت های مختلف در شکل (۵-۵۰) نشان می دهد که با اعمال گاز مقاومت قطعه در اثر آرایش کاهش پیدا می کند به عبارت دیگر رسانندگی افزایش می یابد. از سویی دیگر، افزایش رسانندگی در ماده نانوکامپوزیت پلیمری خود می تواند استدلالی برای افزایش ضریب دی الکتریک (که افزایش ظرفیت را در پی دارد) پس از اعمال گاز سولفید هیدروژن باشد. چرا که تغییر ماده دی الکتریک از حالت نیم رسانا به رسانا منجر افزایش ضریب دی الکتریک می گردد؛ در اینجا میزان تغییر مد نظر است نه اینکه ماده کاملاً رسانا گردد.



شکل (۵-۵) پاسخ مقاومتی حسگر PANi/BrAIPc به گاز سولفید هیدروژن در غلظت های مختلف

نانوکامپوزیت PPy/BrAIPc که اولین قطعه ساخته شده بود، از لحاظ عملکرد همانطور که دیدیم مطلوب نبود. ساخت قطعه حسگری بر پایه نانوساختارهای BrAIPc نیز به دلیل دمای بالای سنتز از طریق لایه نشانی مستقیم بر روی الکترودهای تهیه شده، میسر نشد. به دلیل بازدهی کم ماده در هنگام سنتز، از الکترودهای تک شانه استفاده کردیم. در عین عدم پاسخ دهی مناسب به غلظت های پایین، اما این قطعه در غلظت های بالا عملکرد خوبی نسبت به گاز سولفید هیدروژن داشت.

در مرحله بعدی، ساخت قطعات حسگری مختلف بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAIPc به صورت هدفمند انجام شد. در تمامی حسگرهای ساخته شده، با کاهش فاصله بین الکترودها، ظرفیت افزایش پیدا کرده و میزان حساسیت نیز در این قطعات نسبت به هم نوع خود (با فاصله الکترودی بزرگتر) بیشتر بود. نکته مهم دیگر، وابستگی فرکانسی دی الکتریک (لایه نانوکامپوزیت) است و همانطور که مشاهده کردیم در فرکانس ۱ kHz بهترین پاسخ ها را داشتیم. در کنار این وابستگی فرکانسی، تغییرات عامل اتلاف را مورد ارزیابی قرار دادیم که نشان از مقادیر کم عامل اتلاف داشت. به

عنوان مثال در غلظت ۱۱۳ppm گاز سولفید هیدروژن، مقادیر عامل اتلاف در محدوده $1/5 \leq \tan \delta \leq 3/3$ قرار داشت.

یکی از ویژگی های اصلی حسگرهای ساخته شده پاسخ سریع به حضور گاز هدف در محیط است. زمان برگشت پذیری در مقایسه با زمان پاسخ طولانی تر بوده و اکثر مواقع بخصوص در غلظت های بالا برگشت پذیری کامل رخ نمی دهد. عدم برگشت پذیری کامل می تواند به علت جذب شیمیایی مولکول های گاز سولفید هیدروژن در سطح ماده دی الکتریک باشد. برای بهبود برگشت پذیری می توان از روش های دیگری نظیر اعمال نور UV و یا از گاز های دیگر جهت تخلیه استفاده کرد.

با وجود اینکه تکرار پذیری یک حسگر (تکرار همان پاسخ اولیه در حضور گاز هدف) از اهمیت ویژه ای در جنبه های تجاری سازی یک حسگر دارد، نتایج ما نشان می دهد که بعد از حدود یک ماه حساسیت نسبی کاهش یافته است. با این حال همچنان پاسخ به گاز هدف به وضوح توسط حسگر خازنی ساخته شده صورت می گیرد (علی رغم کاهش حساسیت نسبی بعد از سی روز). مواد آلی به تغییرات شرایط محیطی مثل دما، رطوبت، گرد و غبار و ... حساس هستند. "عمر مفید" در رابطه با این قطعات در واقع زمان بین ساخت و عملیات اولیه آن است. اکثر حسگر های گازی به طور کلی از زمان ساخت به مدت شش ماه عمر مفید خود را در شرایط ایده آل (۲۰ درجه سانتیگراد) حفظ می کنند. با توجه به نگرانی های قطعات در دسیکاتور و در حضور سیلیکا ژل صورت گرفته، احتمال تاثیر رطوبت کم تر به نظر می رسد و احتمالاً تغییرات دمایی بیشترین تاثیر را در کاهش پاسخ حسگر های ساخته شده، داشته است.

حضور گازهای متان (با غلظت حدود ۳ درصد)، استون و اتانول (با غلظت حدود ۲۰۰۰ppm) تاثیر چندانی در پاسخ حسگر خازنی به گاز هدف یعنی سولفید هیدروژن نداشت که نشان از گزینش گری خوب حسگر های ساخته شده در دمای اتاق دارد. بنابراین می توان ادعا کرد که حضور گازهای متان و استون و اتانول اثر متقابلی در تشخیص گاز سولفید هیدروژن نشان نمی دهد. این بدان معنی است

که جذب مولکول های این گاز ها بر روی سطح ماده در غلظت های برابر با گاز سولفید هیدروژن، در پاسخ حسگر خازنی تأثیری نداشته است. علاوه بر این، نشان می دهد که تغییرات ظرفیت حسگر در حالت کلی انتخابی به آنالیت های مختلف می باشد و این مزیت حسگر های نوع خازنی است. نتایج بدست آمده به طور کلی نشان می دهد که میزان حساسیت نه تنها به عامل اصلی یعنی طراحی ماده حسگری بلکه به شکل الکترودها و همچنین به فرکانس عملکرد وابسته است. از نظر کیفی و مقایسه ای می توان گفت که حسگرهای خازنی D1 و B1 به طور کلی از پاسخ بهتری نسبت به سایر قطعات برخوردار بوده اند. از طرفی دیگر با تغییر پلیمر پلی پیروول به پلی آنیلین توانستیم تفاوت چشمگیری در پاسخ حسگر خازنی به گاز سولفید هیدروژن ایجاد کنیم. در انتهای این پژوهش، اکنون می توانیم به پرسش هایی که در فصل ۱ مطرح کرده بودیم، پاسخ دهیم.

۱- آیا امکان استفاده از ماده انتخابی به عنوان ماده حسگری گاز های خطرناکی چون سولفید هیدروژن در دمای اتاق وجود دارد؟

پاسخ ما به این سوال مثبت است. هم کامپوزیت PPy/BrAlPc و هم PANi/BrAlPc به این گاز پاسخ می دهند.

۲- طراحی مواد نانوکامپوزیتی چه تأثیری در ویژگی های حسگر گازی دارد؟

با تغییر پلیمر پیروول در نانوکامپوزیت به پلی آنیلین، میزان حساسیت بسیار بهبود یافت بطوریکه حسگر خازنی ساخته شده قادر به تشخیص غلظت های کمتر از ۱۰۰ ppm نیز بود. هر چند پارامتر تکرار پذیری در هر دو مورد بعد از مدتی کاسته می شود، اما پاسخ ها همچنان صریح و واضح است (با وجود کاهش حساسیت).

۳- بر پایه مواد انتخاب شده، چه نوع شیوه آنالیزی مفید تر خواهد بود؟

همانطور که اشاره کردیم شیوه آنالیز بستگی به هدف مورد نظر در ساخت حسگر دارد. نکته قوت حسگرهای خازنی انتخاب گری بالای آنها در تشخیص گاز های مختلف است.

۴- طراحی قطعه حسگری به چه میزان در افزایش حساسیت و انتخاب گری موثر واقع شده است؟
با توجه به طراحی قطعات ساخته شده و شیوه آنالیز، میزان انتخاب گری حسگرهای خازنی قابل قبول بود. در مورد حساسیت نشان دادیم که این پارامتر به شکل الکتروود، فرکانس اعمالی و بخصوص ماده مورد استفاده وابسته است.

جدول (۲-۵) مقایسه ای بین انواع حسگرهای خازنی تجاری و توسعه یافته از نوع الکتروود های شانه ای را نشان می دهد. از لحاظ عملکرد حسگرهای خازنی ساخته شده در این پژوهش در مقایسه با حسگرهای ذکر شده در جدول (۲-۵)، دارای مصرف انرژی پایین، پاسخ سریع و زمان بازگشت پذیری کوتاه است. این بدین معنی نیست که حسگرهای های خازنی بررسی شده در این تحقیق نسبت به پژوهش های مشابه برتر هستند، بلکه هدف این است که نشان دهیم حسگرهای خازنی نیازمند توسعه و توجه بیشتری هستند.

جدول (۲-۵) حسگرهای خازنی نوع تجاری و توسعه یافته

Sensor Parameter	MiCS- 5521	TGS- 2620	MiCS- 5525	TGS- 2442	Chemo- capacitor	IDC Sensor	IDC Sensor
Manufacturer	e2v	Figaro USA	e2v	Figaro USA	develop- mental	develop- mental	develop- mental
Selectivity	CO/VOC	CO/VOC	CO	CO	VOC	VOC	H ₂ S/VOC
Sensitivity	High (CO)	High (CO)	High (CO)	High (CO)	HC/VOC	HC/VOC	High (H ₂ S)
Sense Layer	MO ₂	SnO ₂	MO ₂	SnO ₂	various polymers	Ga ₂ O ₃ NWs	PAni/BrAlPc
Dynamic Range (ppm)	1-1000	50-5000	1-1000	30-1000	0-20,000	50-3000	-----
Power (mW)	96	225	96	14	Low	Low	Low
Operating Temp (°C)	340	NR	450 (Pulsed)	340 (Pulsed)	Room Temp	Room Temp	Room Temp
Response Time (90%)	Quick	Quick	Pulsed	~ 3.3 min	min	seconds	seconds
Recovery Time (90%)	< 10 min	Short	Short	< 10 min	min	seconds	seconds
Cost	Moderate	Low	Moderate	Low	Low	Low	Low
Reference	[66]	[67]	[68]	[69]	[70]	[65, 71]	این پژوهش

پیشنهادات و کارهای آینده

با توجه به تجربه کاری در این زمینه هم در دوره کارشناسی ارشد و هم در دوره دکتری، جهت ادامه فعالیت و پژوهش در زمینه حسگرهای گازی چند پیشنهاد قابل ارائه است. بیشتر مواقع پیشنهادات کلی از قبیل تغییر مواد و استفاده از مواد دیگر ارائه می گردد که این خود سردرگم کننده است. پیشنهادات با ذکر مراجع مفید جهت محققین علاقه مند به تحقیق در زمینه حسگرهای گازی به شکل زیر خواهد بود.

پیشنهاد اول) یکی از محدودیت های بزرگ در مورد یک تک حسگر، وجود حساسیت های ثانویه به آنالیت های مختلف (نبود انتخاب گری مطلوب) است. حساسیت نیز در طی زمان می تواند از حالت پایه رانش پیدا کند. به دلیل همین کمبود ها، شناسایی یک آنالیت خاص دشوار است. مگر اینکه ماده طوری طراحی شود که تنها به آنالیت خاصی پاسخ دهد. در این پژوهش، پاسخ نسبتا سریع و حساسیت بالا به گاز سولفید هیدروژن ممکن است با پاسخ ضعیف به آنالیت های دیگر (استون، اتانول و یا متان) اشتباه گرفته شود. بدون وجود برخی از ابزار مقایسه و یا برخی از نشانه های دیگر (ارزیابی پاسخ سایر آنالیت ها)، تشخیص خاص امکان پذیر نیست. بنابراین، حسگرهای خازنی ساخته شده بر پایه نانوکامپوزیت PANi/BrAlPc (با وجود پاسخ مطلوب) به طور جداگانه برای نظارت بر فضاهای عمومی و صنعتی جهت تشخیص آنالیت کافی نیست. به کار گیری این نوع حسگرها در قالب یک سیستم آرایه ای از حسگرها (معروف به بینی مصنوعی^{۲۹}) بسیار می تواند در بحث حساسیت و بخصوص انتخاب گری مفید باشد [11].

پیشنهاد دوم) در حسگرهای خازنی پارامتر دیگری که می تواند در میزان حساسیت و زمان پاسخ تاثیر گذار باشد و در این پژوهش مورد بررسی قرار نگرفته است، عامل رطوبت است. می توان تاثیر رطوبت را در پارامترهای حسگر خازنی بخصوص حساسیت مورد بررسی قرار داد [۷۲].

^{۲۹} Electronic Nose

پیشنهاد سوم) کاهش اندازه فاصله بین الکترودها همانطور که نشان دادیم می تواند در میزان حساسیت تاثیر قابل توجهی داشته باشد. روش مدار چاپی در تهیه الکترودها با فاصله کمتر محدودیت دارد. می توان تاثیر فاصله بین الکترودها را در میزان کارایی حسگر های خازنی مورد بررسی قرار داد. البته ساخت الکترودهای با فاصله کمتر از لحاظ هزینه فعلا در این عرصه گران تمام می شود.

پیشنهاد چهارم) LCR متر مورد استفاده در این پژوهش فقط دارای پنج فرکانس بود و همین عامل بررسی سایر فرکانس ها را به طور پیوسته ناممکن می کند. وابستگی فرکانسی پاسخ ها نشان می دهد که می توان از این عامل نیز به عنوان یک پارامتر تاثیر گذار استفاده کرد.

پیشنهاد پنجم) در حسگر های مقاومتی در حضور گاز های مختلف مقاومت کاهش یا افزایش می یابد که در واقع مکانیزم رسانش در حضور گاز تغییر پیدا می کند. اگر بخواهیم معادل سازی کنیم،

در حسگر های خازنی ظرفیت در حضور گاز های مختلف کم و یا زیاد می شود که در این جا نیز این تغییرات می تواند به دلیل تغییر در مکانیزم رسانش باشد. در واقع به جای تغییرات ظرفیت در حسگر های خازنی می توان تمرکز را بر روی تغییرات رسانندگی در هنگام اعمال سیگنال AC و در حضور گاز هدف مورد ارزیابی قرار داد. یکی از روش های مفید در این زمینه استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^{۳۰} است [۷۳].

^{۳۰} Electrochemical Impedance Spectroscopy (Dielectric spectroscopy)

پیوست

معرفی دستگاه ال سی آر متر (LCR Meter)

ال سی آر متر نوعی از تجهیزات آزمون الکترونیکی است که برای اندازه گیری ضریب خود القایی (L)، ظرفیت (C) و مقاومت (R) یک قطعه الکترونیکی (مثلا حسگر) که عملکردش وابسته به یکی از این مولفه ها است، مورد استفاده قرار می گیرد. معمولا قطعه تحت آزمون به منبع ولتاژ AC متصل می شود. در نسخه های ساده تر این ابزار، ال سی آر متر مقدار جریان عبوری از قطعه را تحت اعمال ولتاژ AC به شکل امپدانس (نسبت ولتاژ به جریان) به صورت مستقیم اندازه گیری می کند و سایر مولفه ها یعنی ظرفیت و ضریب خود القایی به کمک آن محاسبه می شوند.

ال سی آر متر به دو صورت سری با موازی می تواند مقادیر را اندازه گیری کند. به طور خاص، یک خازن ایده آل هیچ ویژگی دیگری به جز ظرفیت ندارد، اما چنین خازن فیزیکی ایده آلی وجود ندارد. تمام خازن های واقعی کمی اندوکتانس، کمی مقاومت و برخی از نقص ها ناشی از عدم کارایی دارند که این آخری معمولا به شکل عامل اتلاف معرفی می شود. در حالت خیلی ایده آل که عامل اتلاف مقادیر بسیار پایینی (کمتر از ۰/۰۱) را دارد، مقادیر اندازه گیری شده در دو حالت سری و موازی به هم نزدیکترند. به هر حال نحوه اندازه گیری چه در حالت موازی و یا سری بستگی به هدف مورد نظر و شکل مدار (حالت RC یا RL) دارد. برای حسگرهای خازنی هر دو حالت قابل استفاده است، منتهی باید نوع حسگر خازنی (ساندویچی^{۳۱} و یا شانه ای) را نیز مد نظر قرار داد. حالت سری بیشتر در حسگرهای خازنی ساندویچی و حالت موازی بیشتر در حسگرهای خازنی شانه ای مورد استفاده قرار می گیرد. اما ذکر این نکته مهم است که در یک حسگر خازنی یا بطور کلی در هر حسگری، ما به دنبال بیشترین تغییرات در یکی از مولفه های آن هستیم و این تغییر ممکن است چه در حالت موازی و یا سری رخ دهد.

^{۳۱} Parallel Plate

ال سی آر متر در دو نوع دستی^{۳۲} و رومیزی قابل تهیه است. گونه های دستی معمولاً فرکانس های تست کمتری دارند و فرکانس های اعمالی به قطعه به شکل پیوسته صورت نمی گیرد. ال سی آر متر دستی معمولاً دارای فرکانس های آزمون ۱۰۰Hz، ۱۲۰Hz، ۱kHz، ۱۰kHz و ۱۰۰kHz است که به طور پیوسته تغییر نمی کند. در حالی که در نوع رومیزی مقادیر فرکانس آزمون از ۲Hz تا ۱۰۰MHz به صورت پیوسته می تواند تغییر کند. با این حال نوع دستی بسیار ارزان قیمت تر از نوع رومیزی است. مزیت نوع رومیزی در کنار پیوسته بودن فرکانس اعمالی، اندازه گیری بسیاری از مولفه های قطعه خازنی مثل رسانندگی، امپدانس، ضریب خود القایی، ظرفیت، اندوکتانس و عامل اتلاف به طور همزمان است در حالی که در نسخه دستی برای اندازه گیری هر یک از مقادیر یک کلید تعبیه شده است و حتی مقادیر رسانندگی در حالت AC باید جداگانه محاسبه شود.

در انتها، ذکر این نکته مفید است که اندازه گیری مولفه های یک حسگر خازنی به عنوان مثال فقط ظرفیت به کمک ال سی آر متر، حاوی اطلاعاتی است که به شکل کمی در اختیار شما قرار می گیرد. برای مباحث کیفی تر و حتی بررسی مکانیزم های اتفاق افتاده در حسگر خازنی هنگام اعمال گاز، اندازه گیری پارامترهای دیگری چون عامل اتلاف، رسانندگی AC و حتی امپدانس مفید تر خواهد بود.

^{۳۲} Portable

منابع

- [١] Yamazoe, N., *Toward innovations of gas sensor technology*. Sensors Actuators B: Chem., 2005. 108(1): p. 2-14.
- [٢] Cleaver, K.D., *The analysis of process gases: a review*. Accreditation and quality assurance, 2001. 6(1): p. 8-15.
- [٣] Fine, G.F., et al , *Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring*. Sensors, 2010. 10(6): p. 5469-5502.
- [٤] Taylor, R.F. and J.S. Schultz (1996), *Handbook of chemical and biological sensors*. CRC Press. p. 145
- [٥] Zhang, J., et al., *Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors*. Adv. Mater., 2016. 28(5): p. 795-831.
- [٦] Huang, X.-J. and Y.-K. Choi, *Chemical sensors based on nanostructured materials*. Sensors Actuators B: Chem., 2007. 122(2): p. 659-671.
- [٧] Zhang, L. and T.J. Webster, *Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration*. Nano today, 2009. 4(1): p. 66-80.
- [٨] Yamazoe, N., *New approaches for improving semiconductor gas sensors*. Sensors Actuators B: Chem., 1991. 5(1): p. 7-19.
- [٩] Smulko, J.M., et al., *New approaches for improving selectivity and sensitivity of resistive gas sensors: a review*. SeRv, 2015. 35(4): p. 340-347.
- [١٠] Halek, G., M. Malewicz, and H. Teterycz. *Methods of selectivity improvements of semiconductor gas sensors*. in *Students and Young Scientists Workshop" Photonics and Microsystems"*, 2009 International. pp. 31-35
- [١١] Arshak, K., et al., *A review of gas sensors employed in electronic nose applications*. SeRv, 2004. 24(2): p. 181-198.
- [١٢] Capelli, L., S. Sironi, and R. Del Rosso, *Electronic noses for environmental monitoring applications*. Sensors, 2014. 14(11): p. 19979-20007.

- [١٣] Zohora, S.E., A. Khan, and N. Hundewale, *Chemical sensors employed in electronic noses: A review*, in *Advances in Computing and Information Technology*. 2013, Springer .p. 177-184.
- [١٤] Nagle, H.T., R. Gutierrez-Osuna, and S.S. Schiffman, *The how and why of electronic noses*. Spectrum, IEEE, 1998. 35(9): p. 22-31.
- [١٥] Zhang, W., et al., *Research on electronic nose system based on continuous wide spectral gas sensing*. Microchem. J., 2018. 140: p. 1-7.
- [١٦] Liu, X., et al., *A survey on gas sensing technology*. Sensors, 2012. 12(7): p. 9635-9665.
- [١٧] Wang, C., et al., *Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors*. Sensors, 2010. 10(3): p. 2088-2106.
- [١٨] Korotcenkov, G., *Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?* Mater. Sci. Eng., B, 2007. 139(1): p. 1-23.
- [١٩] Li, J., et al., *Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection*. Nano Lett., 2003. 3(7): p. 929-933.
- [٢٠] Kreno, L.E., et al., *Metal–organic framework materials as chemical sensors*. Chem. Rev., 2011. 112(2): p. 1105-1125.
- [٢١] Adhikari, B. and S. Majumdar, *Polymers in sensor applications*. Prog. Polym. Sci., 2004. 29(7): p. 699-766.
- [٢٢] Torsi, L., et al., *Conducting polymers doped with metallic inclusions: New materials for gas sensors*. Sensors Actuators B: Chem., 1998. 48(1-3): p. 362-367.
- [٢٣] Kaushik, A., et al., *Organic–Inorganic Hybrid Nanocomposite-Based Gas Sensors for Environmental Monitoring*. Chem. Rev., 2015. 115(11): p.4571-4606.
- [٢٤] Hosseini, M., S. Zeinali, and M. Sheikhi, *Fabrication of capacitive sensor based on Cu-BTC (MOF-199) nanoporous film for detection of ethanol and methanol vapors*. Sensors Actuators B: Chem., 2016. 230: p. 9-16.

- [۲۵] Lü, Y., et al., *MOF-templated synthesis of porous Co₃O₄ concave nanocubes with high specific surface area and their gas sensing properties*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014. 6(6): p. 4186-4195.
- [۲۶] Sapsanis, C., et al., *Insights on capacitive interdigitated electrodes coated with MOF thin films: Humidity and VOCs sensing as a case study*. Sensors, 2015. 15(8): p. 18153-18166.
- [۲۷] Yassine, O., et al., *H₂S Sensors: Fumarate-Based fcu-MOF Thin Film Grown on a Capacitive Interdigitated Electrode*. Angew. Chem. Int. Ed., 2016. 55(51): p. 15879-15883.
- [۲۸] Altenberend, U., et al., *Towards fully printed capacitive gas sensors on flexible PET substrates based on Ag interdigitated transducers with increased stability*. Sensors Actuators B: Chem., 2013. 187, p. 280-287.
- [۲۹] Matsuguchi, M., et al., *Characterization of polymers for a capacitive-type humidity sensor based on water sorption behavior*. Sensors Actuators B: Chem., 1998. 49(3): p. 179-185.
- [۳۰] Gilda, N.A. and V.R. Rao. *Comparison of capacitive versus resistive mode of sensing for vapor phase explosive detection*. in *Electron Devices and Solid-State Circuits (EDSSC)*, IEEE International, 2015. 1: p. 778-781
- [۳۱] Seena, V., et al., *Polymer nanocomposite nanomechanical cantilever sensors: material characterization, device development and application in explosive vapour detection*. Nanotechnology, 2011. 22(29): p. 295501.
- [۳۲] Boisen, A., et al., *Cantilever-like micromechanical sensors*. Rep. Prog. Phys., 2011. 74(3): p. 036101.
- [۳۳] Amrani, M. and P. Payne, *Multi-frequency interrogation technique applied to conducting polymer gas and odour sensors*. IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology, 1999. 146(2): p. 95-101.
- [۳۴] Ishihara, T. and S. Matsubara, *Capacitive type gas sensors*. J. Electroceram., 1998. 2(4): p. 215
- [۳۵] Torsi, L., et al., *Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review*. Chem. Soc. Rev., 2013. 42(22): p. 8612-8628.

- [٣٤] Amrani, M., K. Persaud, and P. Payne, *High-frequency measurements of conducting polymers: development of a new technique for sensing volatile chemicals*. Meas. Sci. Technol., 1995. 6(10): p. 1500.
- [٣٥] Amrani, M.H., et al., *An intelligent gas sensing system*. Sensors Actuators B: Chem., 1997. 44(1-3): p. 512-516.
- [٣٨] Musio, F., M.E. Amrani, and K.C. Persaud, *High-frequency ac investigation of conducting polymer gas sensors*. Sensors Actuators B: Chem., 1995. 23(2-3): p. 223-226.
- [٣٩] Amrani, M., et al., *Frequency counting interrogation techniques applied to gas sensor arrays*. Sensors Actuators B: Chem., 1999. 57(1-3): p. 75-82.
- [٤٠] Kitsara, M., et al., *Single chip interdigitated electrode capacitive chemical sensor arrays*. Sensors Actuators B: Chem., 2007. 127(1): p. 186-192.
- [٤١] Im, Y., et al., *Investigation of a single Pd nanowire for use as a hydrogen sensor*. Small., 2002. 3(2): p. 356-358.
- [٤٢] Ho, K.-C., C.-M. Chen, and J.-Y. Liao, *Enhancing chemiresistor-type NO gas-sensing properties using ethanol-treated lead phthalocyanine thin films*. Sensors Actuators B: Chem., 2005. 108(1): p. 418-426.
- [٤٣] Bouvet, M., et al., *Electrical transduction in phthalocyanine-based gas sensors: from classical chemiresistors to new functional structures*. J. Porphyrins Phthalocyanines, 2009. 13(01): p. 84-91.
- [٤٤] Bai, H. and G. Shi, *Gas sensors based on conducting polymers*. Sensor., 2007. 7(3): p. 267-307.
- [٤٥] Wu, A., H. Kolla, and S.K. Manohar, *Chemical synthesis of highly conducting polypyrrole nanofiber film*. Macromolecules, 2005. 38(19): p. 7873-7875.
- [٤٦] Ishihara, T., et al., *Mixed oxide capacitor of BaTiO₃-PbO as a new type CO₂ gas sensor*. Chem. Lett., 1990. 19(7): p. 1163-1166.
- [٤٧] Ishihara, T., et al., *Mixed oxide capacitor of CuO-BaTiO₃ as a new type CO₂ gas sensor*. J. Am. Ceram. Soc., 1992. 75(3): p. 613-618.

- [48] Ishihara, T., et al., *Mixed Oxide Capacitor of CuO–BaSnO₃ as a Sensor for CO₂ Detection over a Wide Range of Concentration*. Chem. Lett., 1991. 20(10): p. 1711-1714.
- [49] Ishihara, T., et al., *Application of mixed oxide capacitor to the selective carbon dioxide sensor I. Measurement of carbon dioxide sensing characteristics*. J. Electrochem. Soc., 1991. 138(1): p. 173-176.
- [50] Ishihara, T., et al., *Application of a Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor II. Sensing Characteristics of a Oxide Capacitor*. J. Electrochem. Soc., 1992. 139(10): p 2881-2885.
- [51] Ishihara, T., et al., *Capacitive Gas Sensor of Mixed Oxide CoO-In₂O₃ to Selectively Detect Nitrogen Monoxide*. J. Electrochem. Soc., 1996. 143(6): p. 1908-1914.
- [52] Ishihara, T., et al., *SrSnO₃–WO₃ as capacitive-type nitrogen oxide sensor for monitoring at high temperature*. Sensors Actuators B: Chem., 2000. 65(1-3): p. 319-324.
- [53] Ishihara, T., et al., *The mixed oxide Al₂O₃ · V₂O₅ as a semiconductor gas sensor for NO and NO₂*. SeAc, 1989. 19(3): p. 259-265.
- [54] Lin, J., S. Möller, and E. Obermeier, *Thin-film gas sensors with organically modified silicates for the measurement of SO₂*. Sensors Actuators B: Chem., 1991. 5(1-4): p. 219-221.
- [55] Igreja, R. and C. Dias. *Capacitance response of polysiloxane films with interdigital electrodes to volatile organic compounds*. in *Mater. Sci. Forum*. 2004. 455: p.420-424.
- [56] Chen, Y., et al., *Novel capacitive sensor: Fabrication from carbon nanotube arrays and sensing property characterization*. Sensors Actuators B: Chem., 2009. 140(2): p. 396-401.
- [57] Wang, H.Y., et al., *Capacitive humidity sensing properties of SiC nanowires grown on silicon nanoporous pillar array*. Sensors Actuators B: Chem., 2012. 166: p. 451-456.

- [٥٨] Bindra, P. and A. Hazra, *Capacitive gas and vapor sensors using nanomaterials*. J. Mater. Sci. - Mater. Electron., 2018: p. 1-20.
- [٥٩] Azim-Araghi, M.E., S. Pourteimoor, and S. Riyazi, *Influence of temperature and frequency on electrical properties of electron beam evaporated bromoaluminum phthalocyanine, BrAlPc, thin films*. J. Mater. Sci. - Mater. Electron., 2013. 24(9): p. 3204-3209.
- [٦٠] Zhang, L., X. Fang, and C. Ye (2007), *Controlled growth of nanomaterials*. World scientific. p. 45
- [٦١] Dhanaraj, G., et al. (2010), *Springer handbook of crystal growth*. Springer Science & Business Media. p. 78
- [٦٢] Liu, F., et al., *Controllable fabrication of copper phthalocyanine nanostructure crystals*. Nanotechnology, 2015. 26(22): p. 225601.
- [٦٣] Kadish, K., K. Smith, and R. Guilard (2003), *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanine: Properties and Materials*, Academic Press Inc. p. 87
- [٦٤] Isago, H. (2015), *Optical spectra of phthalocyanines and related compounds*. Springer. p. 45
- [٦٥] Mazeina, L., et al., *Functionalized Ga₂O₃ nanowires as active material in room temperature capacitance-based gas sensors*. Langmuir, 2010. 26(16): p. 13722-13726.
- [٦٦] e2v. *MiCS-5521 CO/VOC Sensor Datasheet*. 2010 [cited 2017 4 Feb]; Available from:http://www.e2v.com/assets/media/files/sensors_datasheets/Metal_Oxide/mics-5521.pdf.
- [٦٧] Figaro. *TGS-2620 CO/VOC Sensor Datasheet* .2010 [cited 2017 4 Feb]; Available from: <http://www.figarosensor.com/products/2620pdf>.
- [٦٨] e2v. *MiCS-5525 CO Sensor Datasheet*. 2010 [cited 2017 4 Feb]; Available from:
http://www.e2v.com/assets/media/files/sensors_datasheets/Metal_Oxide/mics-5525.pdf.

- [११] Figaro. *TGS-2442 CO Sensor Datasheet*. 2010 [cited 2017 4 Feb]; Available from: <http://www.figarosensor.com/products/2442pdf.pdf>.
- [१०] Patel, S., et al., *Chemical capacitive microsensors for volatile organic compound detection*. *Sensors Actuators B: Chem.*, 2003. 96(3): p. 541-553.
- [११] Mazeina, L., et al., *Interaction of functionalized Ga₂O₃ NW-based room temperature gas sensors with different hydrocarbons*. *Sensors Actuators B: Chem.*, 2010. 151(1): p. 114-120.
- [१२] Baselt, D., et al., *Design and performance of a microcantilever-based hydrogen sensor*. *Sensors Actuators B: Chem.*, 2003. 88(2): p. 120-131.
- [१३] Gründler, P. (2007), *Chemical sensors: An introduction for scientists and engineers*, p. 123-132.

Abstract

The introduction of chemical gas sensors in our environment is a process that started many years ago. However, although the process has been rather slow over the years, the interest for chemical gas sensors is rising due to the growing environmental awareness. The need to detect gas components in our surrounding is becoming more and more important as the technological levels increases in the world.

The fabrication and improvement of the sensitivity and selectivity of gas sensors for detection of H₂S gas have been the focus of this thesis. In this framework, we devoted particular attention to design of polymer based nanocomposites and AC electrical measurements of the device (like capacitance and dissipation factor) on exposure to gas rather than resistance measurement.

Two types of polymer nanocomposite based on organic material, bromo-aluminum phthalocyanine, were synthesized as PPy/BrAlPc and PANi/BrAlPc to detect hydrogen sulfide gas. Gas sensing performance of the nanocomposite device PPy/BrAlPc results in fast response and good stability over the first 2 months to 100 ppm H₂S gas by monitoring the changes in capacitance at the 1 kHz frequency. It produces 61% and 28% of the first response after 2 and 4 months, respectively which indicating lack of long-term stability.

The performance of PANi/BrAlPc nanocomposite was investigated by making 8 sensors with different interdigitated electrodes to detect hydrogen sulfide gas. Much effort was spent on optimization of the design (interdigitated electrodes) and measurement parameters (like capacitance and dissipation factor) for the sensor when detecting different gas concentration. The obtained results show that the sensitivity of the PANi/ BrAlPc nanocomposite to detect hydrogen sulfide gas at various concentrations depends heavily on the applied frequency and shape of the interdigitated electrodes. The best performance for detecting hydrogen sulfide gas at various concentrations was obtained for spiral electrodes at a frequency of 1 kHz. It also has a good selectivity in detecting hydrogen sulfide gas between methane, ethanol and acetone.

Keywords: nanocomposite; Capacitive sensor; Phthalocyanine; Conductive polymer



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

PhD Dissertation in Solid State Physics

**Selectivity and Sensitivity Improvement of Gas Nano Sensors
based on metal oxides and polymer nanocomposites for
Hazardous Gases like CH₄, H₂S**

By: Salar Pourteimoor

Supervisor:

Dr Hamid Haratizadeh

Advisor:

Dr Mohammad Esmail Azim Araghi

September 2018