

ساخت نانو میله‌های CeO_2 آلاینده شده با عناصر واسطه به عنوان حسگر اتانول

سیدامیرعباس ذکریا^۱، سوسن صمدی^{۱*}، قاسم اسعدی کردشولی^۲

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۲گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۷/۲۲ تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۰۳

چکیده

نانو میله‌های $(M=Zr^{4+}, V^{3+})M_{X\%}-CeO_2$ به روش هیدروترمال ساخته شد. مورفولوژی سطح و خواص ساختاری آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) و پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. این نانومیله‌ها برای ساخت حسگر مورد استفاده قرار گرفت و حساسیت آنها نسبت به ترکیبات آلی فرار شامل متانول، استون، اتانول و ۲-پروپانول بررسی شد. نتایج نشان داد که آلاینش با یون‌های Zr^{4+} و V^{3+} نقش مهمی در ساختار و اندازه نانو میله‌ها دارد. طبق نتایج مرتبط با حساسیت این نانو میله‌ها واکنش قوی‌تر و سریع‌تری را نسبت به گاز اتانول در مقایسه با CeO_2 برهنه نشان دادند. حسگر گاز نانو میله‌های CeO_2 نسبت به اتانول با غلظت ۳۴ ppm حدود ۴/۵ واحد حساسیت نشان می‌دهد. در حالی که آلاینش نانومیله‌های CeO_2 به یون‌های V^{3+} یا Zr^{4+} سبب افزایش حساسیت حسگر به ترتیب تا ۱۰/۳۲ و ۵/۶۶ واحد می‌شود. افزایش حساسیت بر اساس مدولاسیون پهنای کانال هدایت و ارتفاع سد پتانسیل بین فازی، تشریح شد. بر اساس نتایج بدست آمده، حسگرهای $Zr_{20\%}-CeO_2$ و $V_{1\%}-CeO_2$ نسبت به اتانول حساسیت و گزینش پذیری بیشتری را در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان داد. کلمات کلیدی: حسگر گازی، سد پتانسیل، آلاینش، زیرکونیوم (IV)، وانادیوم (III).

۱- مقدمه

سال‌های اخیر حسگرهای مبتنی بر نانو ساختارهای یک‌بعدی (1D) به دلیل حساسیت بالا و پاسخ سریع که به دلیل نسبت بالای سطح به حجم است، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. این خصوصیات به همراه روش ساخت مناسب همراه با هزینه کم سبب شده است که از نانو ذرات اکسید فلزی نیمه‌هادی مانند $[2TiO_2]$ ، $[3CeO_2]$ ، $[4ZnO]$ ، $[5Fe_2O_3]$ و $[6SnO_2]$ برای ساخت حسگرهای گازی مختلف استفاده شود. از سوی دیگر، افزایش حساسیت و محدودیت موجود در حد تشخیص آن‌ها، همواره به صورت یک چالش باقی مانده است [۷].

طیف وسیعی از تکنیک‌ها مانند آلاینش [۸-۹]، عامل دار کردن سطح [۱۰] و ساخت ساختارهای ناهمگن [۱۱-۱۲] برای غلبه بر محدودیت‌های حسگرهای مبتنی بر نانو ساختار اکسید فلزی یک بعدی توسعه داده شده‌اند. آلاینش با فلز به دلیل آنکه روشی آسان و مؤثر برای کنترل گاف انرژی است، برای بهبود خواص سنجش نانو ذرات اکسید فلزی بسیار مورد توجه قرار گرفته

* نویسنده مسئول: استادیار شیمی تجزیه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
susansamadi@iausr.ac.ir

^۱ Doping

است [۱۴-۱۳]. باین حال نقش یون‌های آلاینده شده فلزی در روند سنجش گاز به خوبی شناخته نشده و مطالعات گسترده‌ای بر روی آن صورت گرفته و یا در حال انجام است [۱۷-۱۵].

خواص سنجش CeO_2 را می‌توان با آلاینده عناصر واسطه و ایجاد نقص بلوری و تغییرات سطح بهبود بخشید. ابود و همکاران [۸] نشان دادند که با تغییر مقدار عنصر آلاینده شده، ساختار فلوریت مکعبی سریا را می‌توان تغییر داده و کنترل نمود و در نتیجه حساسیت حسگر سریا را بهبود داد.

احتمالاً آلاینده سریا با یون‌های مختلف موجب کاهش گاف انرژی و در نتیجه کاهش مقاومت آن می‌گردد. با این کار ارتفاع سد شاتکی شکل گرفته در ساختار نانو ذرات تغییر می‌کند. از طرف دیگر زیرکونیوم (IV) یک ناخالصی ایزو الکتریک است که تاثیر آن بر حساسیت، به سطح انرژی ماده‌ای که به آن آلاینده شده، وابسته است [۱۸].

مطالعه حاضر به بررسی افزایش خواص سنجش حسگر اکسید فلزی نیمه‌هادی CeO_2 در حضور V^{3+} و Zr^{4+} در مقادیر ۰، ۱، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد مولی نسبت به سریم به منظور سنجش ترکیبات آلی فرار^۱ (VOC) در دمای محیط (۲۵°C) و بررسی سازوکار پاسخدهی آن‌ها پرداخته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌ها

سریم نیترات شش آبه ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع سریم، آب مقطر به عنوان عامل هیدرولیز کننده، سدیم هیدروکسید (NaOH)، زیرکونیوم کلرید (ZrCl_4) و وانادیوم کلرید (VCl_3) به ترتیب به عنوان عامل احیا کننده، منبع یون‌های زیرکونیوم (IV) و وانادیوم (III) از شرکت مرک تهیه و بدون خالص‌سازی مجدد، استفاده شدند.

۲-۲- آماده‌سازی نانومیله CeO_2 آلاینده شده با Zr^{4+} یا V^{3+}

نانو میله‌های مورد نظر با روش هیدروترمال سنتز شد. در این روش ۵ mL از محلول ۰/۴M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ به صورت قطره قطره به مقدار مشخصی از محلول تازه تهیه شده سود حاوی x درصد مولی از زیرکونیوم (IV) کلرید یا وانادیوم (III) کلرید (x=0, 1, 10, 20, 30 % mol) نسبت به مول سریم تحت اختلاط شدید افزوده شد. پس از آن مخلوط به ظرف تفلونی با ظرفیت ۷۰ mL منتقل و در یک اتوکلاو فولادی ضدزنگ مهروموم و تحت عملیات حرارتی در ۱۲۰°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از عملیات حرارتی اتوکلاو به آرامی تا دمای اتاق سرد و پس از سانتریفیوژ، رسوب حاصله با آب مقطر و اتانول مطلق شستشو داده شد و در هوا خشک گردید. در این مرحله به ترتیب نانو میله‌های CeO_2 - $\text{Zr}_x\%$ و CeO_2 - $\text{V}_x\%$ بدست آمد.

¹ Volatile Organic Compounds

۲-۳- مشخصه یابی

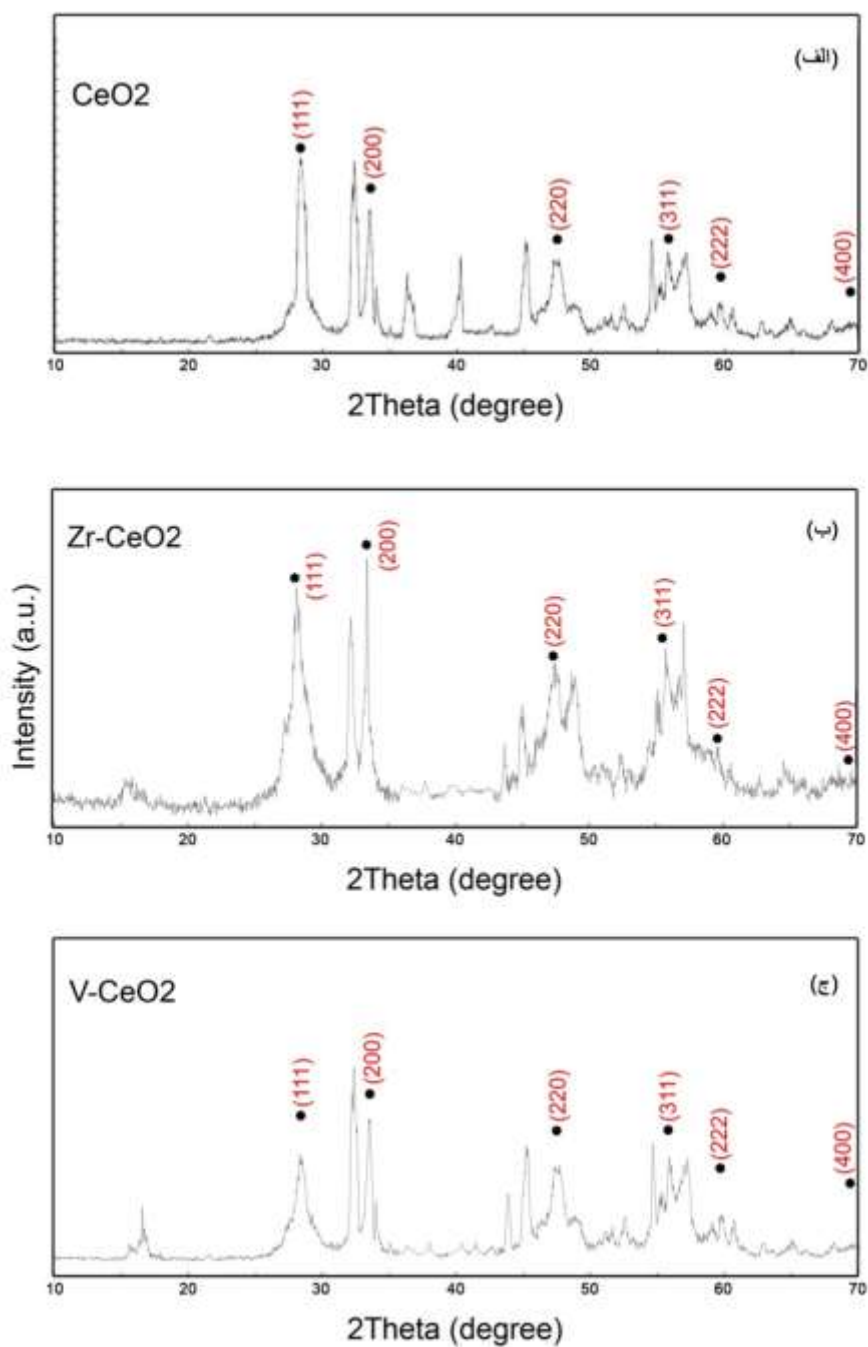
ساختار بلوری نمونه‌های ساخته شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه D4-ENDEAVOR با تابش Cu-K α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) در محدوده 2θ از 10° - 70° با سرعت اسکن $4^\circ/\text{min}$ مشخصه یابی گردیدند. آنالیز EDS توسط CambridgeS360 بدست آمد. مورفولوژی سطح نمونه‌های سنتز شده توسط FESEM (S4160, Hitachi, Japan) مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۴- ساخت حسگر و سنجش گاز

فرآیند مورد استفاده برای ساخت حسگر گاز به شرح زیر است. در ابتدا، نانو میله‌های CeO_2 - $M_x\%$ با مقداری مناسب از اتانول بدون آب مخلوط و به صورت خمیر در آمده و بر روی سطح الکتروود اینتردیجیتال (با ضخامت حدود 0.25mm) قرار گرفت. عملکرد با استفاده از سیستم آزمون حسگر گاز، طبق گزارش‌های قبلی [۱۹] بررسی شد. گازهای مورد آزمایش شامل متانول، استون، اتانول و ۲-پروپانول است. پاسخ حسگر (S) به یک گاز به صورت تقسیم مقاومت الکتریکی حسگر در هوا (R_{air}) به مقاومت الکتریکی آن در مخلوط هوا و گاز (R_{gas}) تعریف شده است ($S=R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$). زمان مورد نیاز برای رسیدن مقاومت حسگر به ۹۰٪ مقاومت اولیه، هنگامی که در معرض گاز هدف قرار می‌گیرد را زمان پاسخ می‌نامند. زمانی که حساسیت بالاتر از ۹۰٪ مقدار اشباع باقی می‌ماند به عنوان زمان استراحت در نظر گرفته می‌شود. هنگام خروج گاز هدف، زمانی که حسگر از ۹۰٪ حالت اشباع تغییراتی را نشان می‌دهد به عنوان زمان بهبودی تعریف شده است [۱۳].

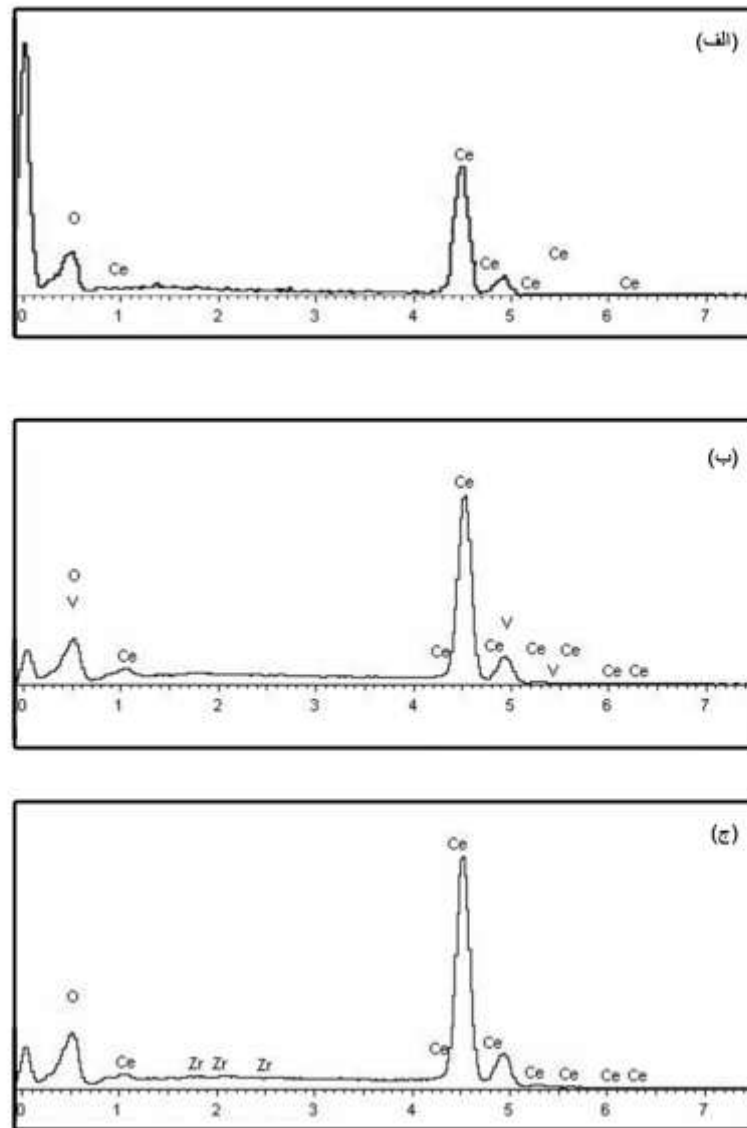
۳- نتایج و بحث

الگوی XRD ساختار بلوری نانو میله‌های CeO_2 ، CeO_2 - $\text{Zr}_x\%$ و CeO_2 - $\text{V}_x\%$ به ترتیب در شکل‌های الف، ب و ج نشان داده شده است. در شکل الف قله‌های موجود در 2θ های برابر با $28/95^\circ$ ، $33/74^\circ$ ، $47/75^\circ$ ، $57/04^\circ$ ، $59/52^\circ$ و $69/4^\circ$ طبق نمایه میلر به ترتیب به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲) و (۴۰۰) نسبت داده می‌شوند [۸]. این ساختار پراش با فاز مکعبی خالص فلوریت سریا طبق استاندارد JCPDS NO.34-0349، مطابقت دارند. پس از آلییدن سریا با V^{3+} و Zr^{4+} هیچ قله جدیدی در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود. این امر می‌تواند به دلیل مقدار بسیار کم آلاینده باشد. همچنین می‌تواند نشان‌دهنده حلالیت خوب آلاینده در ماتریکس فاز اصلی نیز باشد [۸].



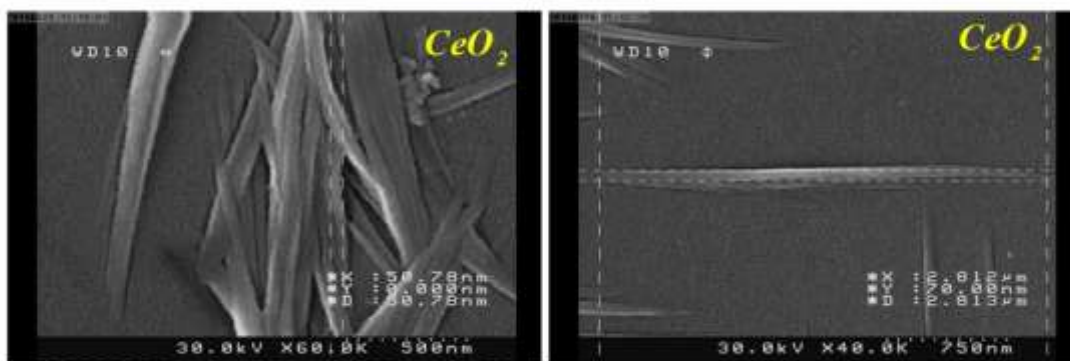
شکل ۱- الگوی XRD نانو میله‌های (الف) CeO_2 ، (ب) $\text{Zr}_{20\%}\text{-CeO}_2$ و (ج) $\text{V}_{1\%}\text{-CeO}_2$

آنالیز عنصری EDS به منظور بررسی بیشتر نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۲) و نشان داده که نانو کامپوزیت‌های ساخته شده متشکل از عناصر O, Ce, Ti, Zr و V هستند.



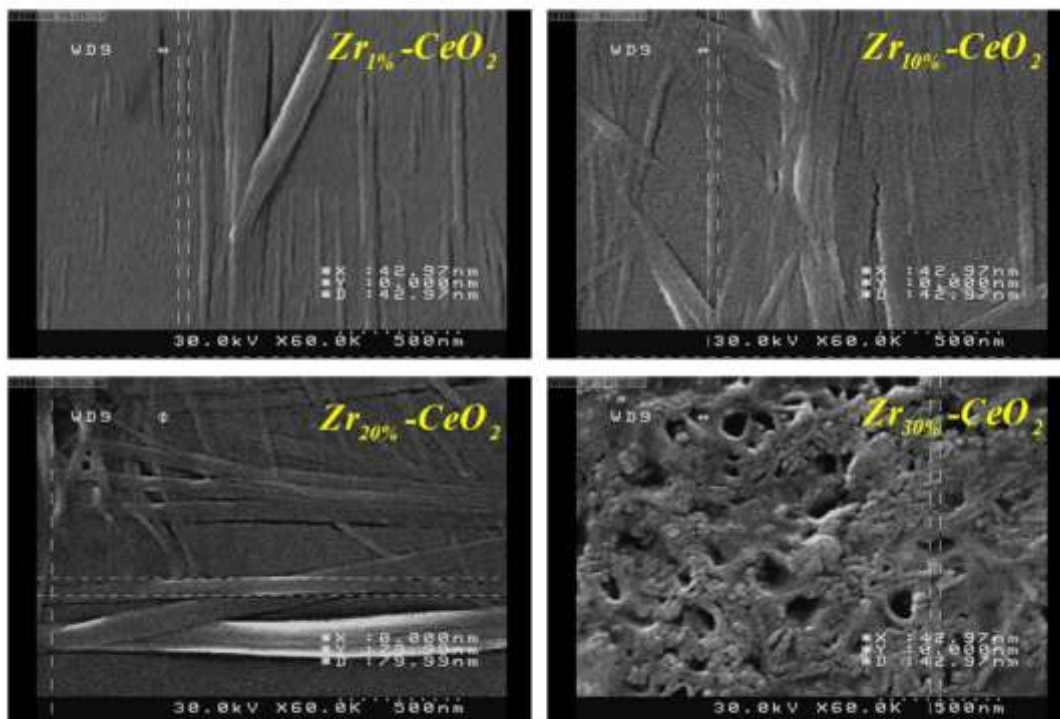
شکل ۲- طیف EDS نانو میله‌های (الف) CeO_2 ، (ب) $\text{Zr}_{20}\text{-CeO}_2$ و (ج) $\text{V}_1\text{-CeO}_2$

تصاویر FESEM نمونه‌های ساخته شده در شکل‌های ۵-۳ نشان داده شده است. در شکل ۳ نانو میله‌های تشکیل شده را می‌توان به CeO_2 نسبت داد. محدوده‌ی پراکندگی اندازه قطر نانو میله‌ها بسیار محدود بوده و نانو میله‌ها به صورت تقریباً یکنواخت با قطر متوسط حدود ۴۴nm تشکیل شده‌اند.



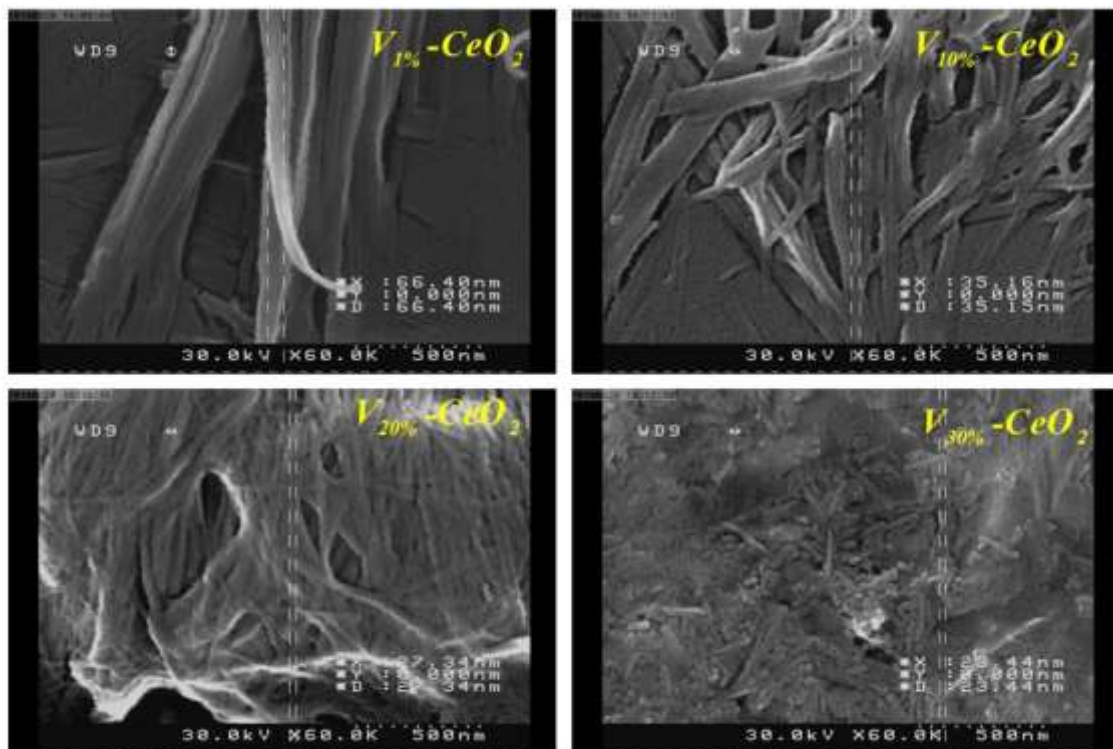
شکل ۳- تصاویر FESEM نانو میله‌های CeO_2

شکل ۴، مورفولوژی سطح نمونه‌هایی را نشان می‌دهد که سریا با درصد‌های مولی مختلف یون زیرکونیوم (IV) آلاینده شده است. کاملاً مشخص است که آلاینیدن CeO_2 با این یون روی شکل نانو میله‌های تشکیل شده تاثیر گذار است. در نمونه‌های $\text{Zr}_{1\%}-\text{CeO}_2$ ، $\text{Zr}_{10\%}-\text{CeO}_2$ و $\text{Zr}_{20\%}-\text{CeO}_2$ ساختار نانو میله مشاهده می‌شود، هر چند که با افزایش درصد یون زیرکونیوم تشخیص مرز نانو میله‌های تشکیل شده سخت‌تر شده و ساختار فشرده‌تر می‌شود. چنانچه در $\text{Zr}_{30\%}-\text{CeO}_2$ ساختار نانو میله‌ای به طور کامل از بین رفته و سطحی با ساختار کلوخه‌ای حاوی حفرات متعدد مشاهده می‌گردد.



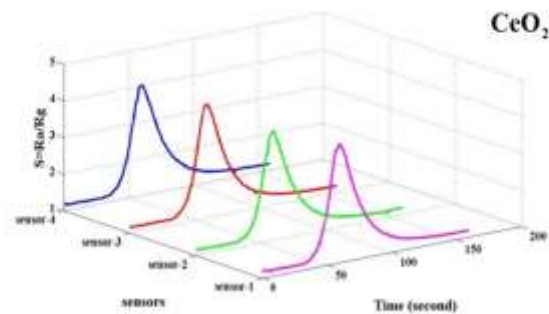
شکل ۴- تصاویر FESEM نانو میله‌های $\text{Zr}_x\%-\text{CeO}_2$ ($x=1, 10, 20, 30 \text{ mol}$)

در شکل ۵، مورفولوژی نمونه‌های سریا با درصدهای مختلف مولی آلاینده شده با یون وانادیوم (III) نشان داده شده است. نانو میله‌ها به صورت کاملاً مشخص در نمونه $V_{1\%}-CeO_2$ تشکیل و قابل تشخیص هستند. با افزایش مقدار یون وانادیوم ساختار تشکیل شده فشرده‌تر و تشخیص نانو میله‌ها، مشکل‌تر شده است به طوری که در نمونه $V_{30\%}-CeO_2$ تشخیص نانو میله‌ها بسیار مشکل بوده و فشرده‌گی ساختار به بیشترین حد خود رسیده و حفره‌های بسیار کمی در آن مشاهده می‌شود. شایان ذکر است که ساختار نمونه $Zr_{30\%}-CeO_2$ نسبت به نمونه $V_{30\%}-CeO_2$ بسیار فشرده‌تر، تعداد حفره‌ها کمتر و اندازه آنها نیز بسیار کم است.

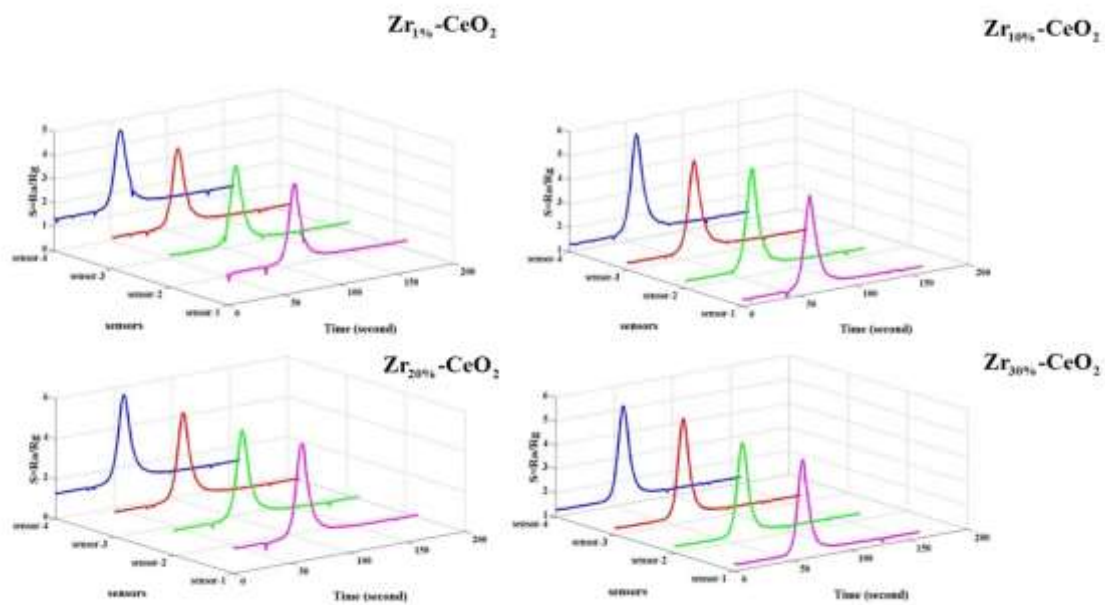


شکل ۵- تصاویر FESEM نانو میله‌های $V_x\%-CeO_2$ (x=1, 10, 20, 30 % mol)

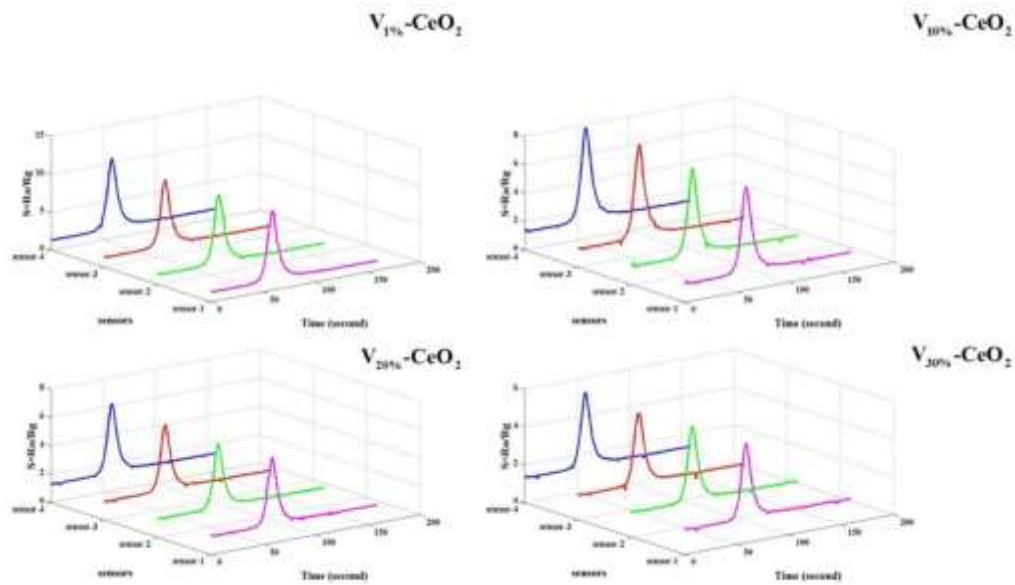
حساسیت نانو کامپوزیت‌های ساخته شده به عنوان حسگر برای بخار مواد آلی فرار شامل متانول، اتانول، استون و ۲-پروپانول در دمای محیط مورد ارزیابی قرار گرفت. بر طبق شکل ۶، حسگر نانو میله‌های CeO_2 به اتانول با غلظت ۳۴۰ ppm حدود ۴/۵ واحد حساسیت نشان می‌دهد.



شکل ۶- منحنی پاسخ و تکرارپذیری سنسجس گاز اتانول با غلظت 340 ppm در دمای محیط توسط نانو میله‌های CeO_2 همان گونه که در شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود، آلاینده نانو میله‌های CeO_2 به یون V^{3+} (شکل ۷) یا Zr^{4+} (شکل ۸) سبب افزایش حساسیت حسگر شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار Zr^{4+} تا 20% حساسیت افزوده شده و پس از آن شاهد کاهش حساسیت هستیم. درحالی‌که با افزایش درصد آلاینده سریا با یون وانادیوم (III) شاهد کاهش هر چه بیشتر حساسیت نسبت به $1\% \text{ V}$ خواهیم بود. از سوی دیگر کاملاً مشخص است که حساسیت تمامی حسگرهای ساخته شده توسط آلاینده سریا با یون وانادیوم (III) بهتر از آلاینده با یون زیرکونیوم (IV) است، اگرچه زمان‌های پاسخ و بازیابی مشابهی دارند.



شکل ۷- منحنی پاسخ و تکرارپذیری سنسجس گاز اتانول با غلظت 340 ppm در دمای محیط توسط نانو میله‌های $\text{CeO}_2\text{-Zr}_x\%$ ($x=1, 10, 20, 30$) (%mol)



شکل ۸- منحنی پاسخ و تکرارپذیری سنجهش گاز اتانول با غلظت ۳۴۰ ppm در دمای محیط توسط نانو میله‌های $V_x\%-\text{CeO}_2$ (x=1, 10, 20, 30) (% mol)

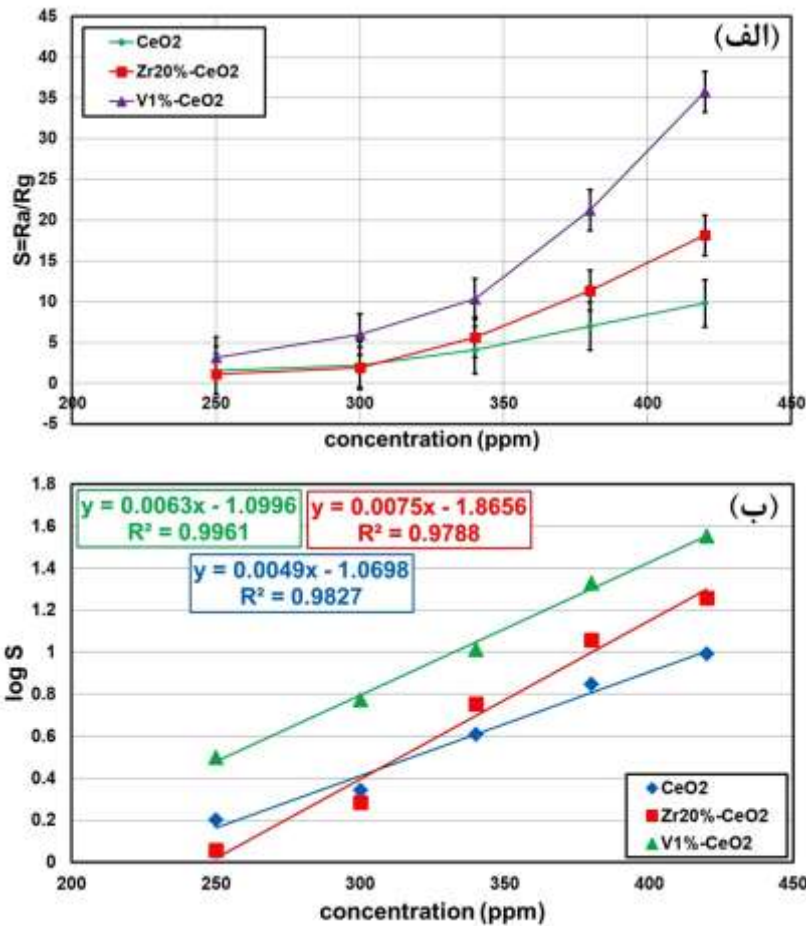
جهت امکان استفاده از حسگرهای ساخته شده در اندازه‌گیری‌های کمی، حساسیت سه حسگر نانو میله CeO_2 ، $\text{Zr}_{20}\%-\text{CeO}_2$ و $V_1\%-\text{CeO}_2$ در محدوده‌ی غلظتی ۲۵۰-۴۲۰ ppm از اتانول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۹الف نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اتانول، مقدار حساسیت در هر سه حسگر بیشتر می‌شود. اما تغییر حساسیت حسگر $V_1\%-\text{CeO}_2$ نسبت به غلظت اتانول بیشتر و قابل توجه بوده که این امر از لحاظ توانایی حسگر بسیار حائز اهمیت است. به منظور بررسی رابطه خطی، لگاریتم حساسیت هر سه حسگر نسبت به غلظت اتانول در شکل ۹ب و مقادیر زمان‌های پاسخ و بازیابی حسگرها در غلظت ۲۵۰-۴۲۰ ppm در جدول ۱ ارائه شده است. مطابق نتایج CeO_2 دارای سریعترین زمان پاسخ و بازیابی در میان سایر حسگرها است. اما با توجه به آنکه حسگرهای $V_1\%-\text{CeO}_2$ و $\text{Zr}_{20}\%-\text{CeO}_2$ دارای حساسیت به مراتب بیشتری نسبت به CeO_2 هستند وجود تفاوت زمانی بسیار کوتاه میان حسگرها حائز اهمیت نیست.

جدول ۱- مقادیر زمان‌های پاسخ و بازیابی حسگرها نسبت به اتانول با غلظت ۲۵۰-۴۲۰ ppm

غلظت (ppm)	زمان پاسخ (ثانیه)					زمان بازیابی (ثانیه)				
	۲۵۰	۳۰۰	۳۴۰	۳۸۰	۴۲۰	۲۵۰	۳۰۰	۳۴۰	۳۸۰	۴۲۰
CeO_2	۲۰	۲۱	۲۱	۲۶	۲۷	۶۰	۵۹	۶۰	۵۱	۴۲
$\text{Zr}_{20}\%-\text{CeO}_2$	۲۰	۲۲	۲۶	۲۷	۲۳	۷۵	۷۸	۷۶	۷۲	۷۹
$V_1\%-\text{CeO}_2$	۲۴	۲۸	۲۷	۲۶	۲۹	۷۳	۷۲	۷۲	۷۲	۷۰

مقادیر R^2 برای سه حسگر CeO_2 ، $V_1\%-\text{CeO}_2$ و $\text{Zr}_{20}\%-\text{CeO}_2$ به ترتیب برابر ۰/۹۸۲۷، ۰/۹۷۸۸ و ۰/۹۹۶۱ است. ضریب همبستگی حسگرها به صورت $\text{Zr}_{20}\%-\text{CeO}_2 < \text{CeO}_2 < V_1\%-\text{CeO}_2$ کاهش یافته و در عین حال بیانگر میزان بالای قابلیت

اطمینان حسگرها در پاسخ به بخارات اتانول است. به خصوص حساسیت حسگر V₁%-CeO₂ نسبت به اتانول چند برابر سایر حسگرهای ساخته شده است.



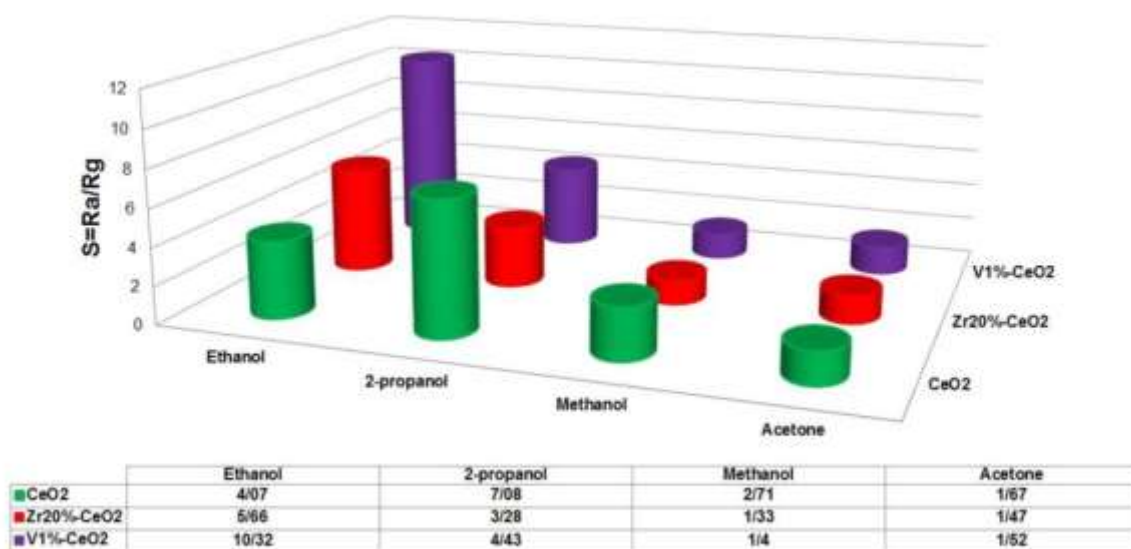
شکل ۹- (الف) تغییر حساسیت نسبت به غلظت اتانول و (ب) لگاریتم حساسیت نسبت به غلظت اتانول برای حسگرهای نانو میله CeO₂، Zr₂₀%-CeO₂ و V₁%-CeO₂ در دمای محیط

سنجش نمونه‌های گازی توسط حسگرهای ساخته شده چهار مرتبه تکرار و مقادیر میانگین حساسیت‌ها (\bar{X}) و درصد انحراف استاندارد نسبی آنها (%RSD)، به منظور تحلیل دقت و تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها محاسبه و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. کلیه نتایج دارای %RSD کمتر از ۴ درصد نسبت به اتانول در غلظت ۳۴۰ ppm هستند و بهترین تکرارپذیری را حسگرهای Zr₁%-CeO₂ و V₃₀%-CeO₂ به ترتیب با %RSD ۰/۹۰۳ و ۲/۱۲۵ نشان می‌دهند.

جدول ۲- مقادیر میانگین حساسیت حسگرهای ساخته شده و %RSD در چهار بار تکرار نسبت به اتانول با غلظت ۳۴۰ ppm

sensor	CeO ₂	Zr ₁ %- CeO ₂	Zr ₁₀ %- CeO ₂	Zr ₂₀ %- CeO ₂	Zr ₃₀ %- CeO ₂	V ₁ %- CeO ₂	V ₁₀ %- CeO ₂	V ₂₀ %- CeO ₂	V ₃₀ %- CeO ₂
\bar{X}	۴/۰۷۱	۴/۵۳۹	۵/۲۶۲	۵/۶۶۲	۵/۱۹۲	۱۰/۳۲۸	۷/۵۵۳	۵/۹۴۱	۵/۱۷۶
%RSD	۲/۹۲۰	۰/۹۰۳	۳/۷۶۳	۲/۴۷۳	۲/۳۳۰	۲/۵۰۸	۳/۷۳۴	۲/۶۷۶	۲/۱۲۵

شکل ۱۰ پاسخ حسگرهای نانو میله CeO_2 ، $\text{Zr}_{20\%}\text{-CeO}_2$ و $\text{V}_{1\%}\text{-CeO}_2$ به ترکیبات آلی فرارمختلف مانند متانول، ۲-پروپانول و استون را نشان می‌دهد. حسگر نانومیله $\text{V}_{1\%}\text{-CeO}_2$ حساسیت و گزینش پذیری مناسبی را به اتانول، نسبت به سایر گازهای VOC نشان می‌دهد. این امر برای کاربرد عملی حسگر بسیار اهمیت دارد. پاسخ مواد تشکیل دهنده حسگر به گازی خاص ممکن است به بسیاری از عوامل مانند حلالیت گاز در مواد، سرعت تجزیه مولکول جذب شده در سطح، غلظت حامل بار، طول دبی، فعالیت کاتالیزوری، انرژی اوربیتالی مولکول گاز و غیره بستگی داشته باشد [۲۰-۲۱]. عوامل یاد شده تعیین کننده می‌زان اکسیداسیون گاز هدف هستند. افزودن یون Zr^{4+} یا V^{3+} به عنوان مواد فعال کاتالیزوری، سبب افزایش غلظت مولکولهای گاز جذب شده در سطح حسگرها و در نتیجه حساسیت بالاتر آنها می‌شود.



شکل ۱۰- حساسیت حسگرهای نانو میله CeO_2 ، $\text{Zr}_{20\%}\text{-CeO}_2$ و $\text{V}_{1\%}\text{-CeO}_2$ به ترکیبات آلی فرار در دمای محیط

مکانیسم سنجش اتانول توسط حسگرهای نانو میله CeO_2 را می‌توان بر اساس مدل ناحیه تخلیه^۱ در نظر گرفت [۱۹]. هنگامی که حسگر نانو میله در معرض هوا قرار می‌گیرد، فرآیند جذب را می‌توان به شرح زیر بیان نمود:



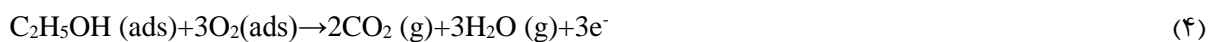
مولکولهای اکسیژن جذب شده بر روی سطح نیمه‌هادی تا حدی به یونهای O_2^- یونیزه و سبب افزایش مقاومت و تغییر بار سطحی نیمه‌هادی و ایجاد ناحیه تخلیه می‌شود [۲۲]. به عبارت دیگر الکترون از تراز هدایت سریا به اکسیژن جذب سطحی شده منتقل شده و در نتیجه گونه‌های یونی مانند O_2^- ، O^- و O^{2-} تشکیل می‌شود:

¹ Depletion layer

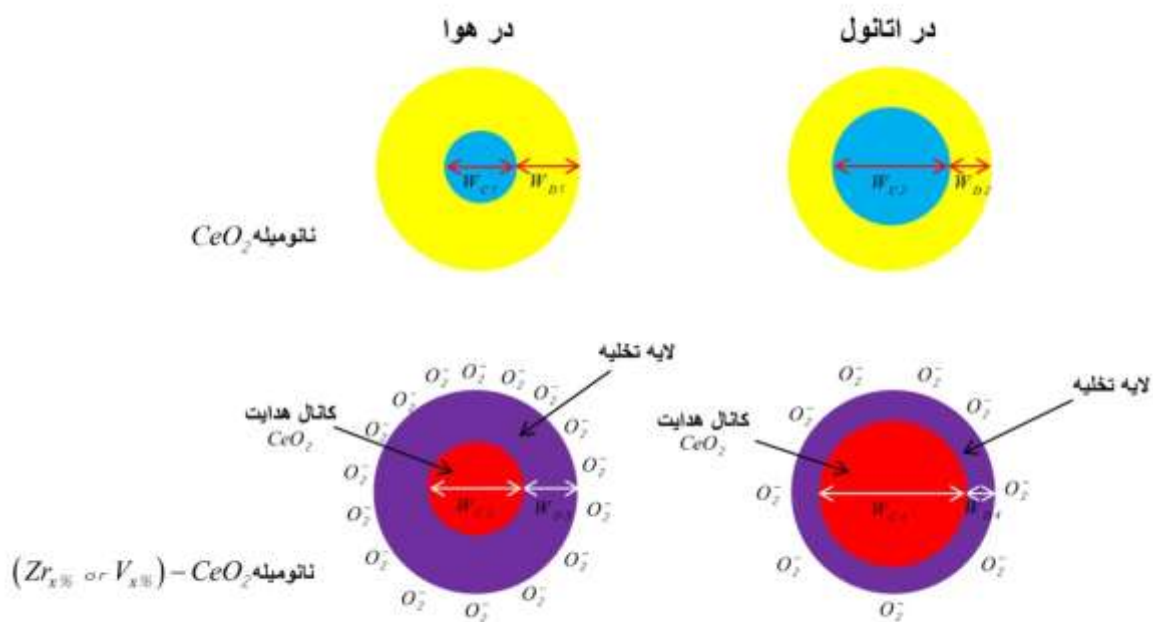


به‌طور کلی، گونه‌های یونی O^- ، O_2^- و O^{2-} به ترتیب در دماهای 150°C ، بین 150°C تا 400°C و 400°C > غالب هستند [۲۳]؛ بنابراین در دمای محیط، گونه پایدار و غالب است.

در نتیجه‌ی انتقال الکترون به اکسیژن جذب سطحی شده، یک لایه تخلیه در منطقه سطحی نانو میله‌های CeO₂ تشکیل شده و مقاومت حسگر افزایش می‌یابد پس از قرارگیری در معرض گاز احیا کننده همچون اتانول و جذب سطحی آن، الکترون‌های به تله افتاده به نوار رسانش نانو میله CeO₂ منتقل می‌شوند [۲۴]:



انتشار الکترون عرض لایه تخلیه را کمتر کرده و در نتیجه مقاومت حسگر کاهش می‌یابد. تغییر مقاومت همان حساسیت حسگر در نظر گرفته می‌شود و هر چقدر بیشتر باشد، حسگر از توانایی بالاتری برخوردار است. شکل ۱۱ نمودار شماتیکی از لایه‌های تخلیه، لایه‌های تجمع و کانال‌های انتقال تشکیل شده در نانو میله‌های CeO₂، $\text{Zr}_{x\%}\text{-CeO}_2$ و $\text{V}_{x\%}\text{-CeO}_2$ در هوا و بخارات اتانول را نشان می‌دهد.

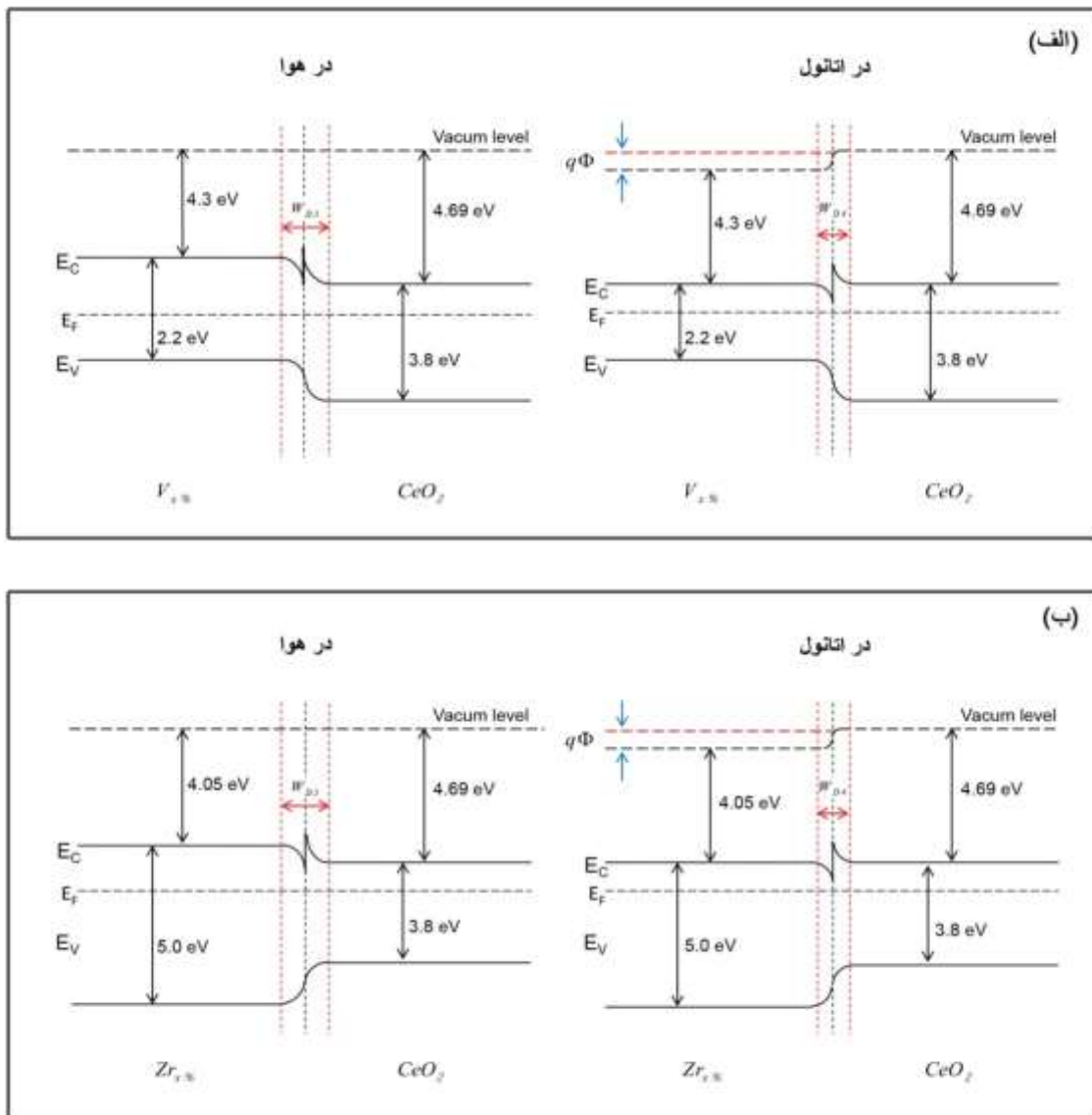


شکل ۱۱- دیاگرام شماتیک لایه تخلیه و سد پتانسیل در حسگر نانو میله CeO_2 ، $\text{Zr}_{x\%}\text{-CeO}_2$ و $\text{V}_{x\%}\text{-CeO}_2$ در معرض هوا و بخار اتانول

مقاومت مربوط به سد ناهمگن را همچنین می‌توان به صورت زیر بیان نمود [۲۵]:

$$R \propto B \exp\left(\frac{q\Phi}{kT}\right) \quad (۵)$$

که در آن B ثابت مربوط به دمای محیط، Φ سد ناهمگن، k ثابت بولتزمن و T دمای مطلق است. مطابق فرمول، هدایت ساختار ناهمگن در هوا بسیار پایین است، از سوی دیگر مکانیسم سنجش گاز اتانول توسط حسگرهای نانومیله CeO_2 را می‌توان با ترکیبی از مدل ناحیه تخلیه [۲۶] و مدل انتقال کنترل شده حامل-سد پتانسیل [۲۷-۲۸] توضیح داد. با این حال پس از آلایدن نانو میله‌های CeO_2 با یون V^{3+} یا Zr^{4+} سازوکار حساسیت به دلیل تشکیل ساختار ناهمگن n-n پیچیده می‌شود. شکل ۱۲ نمودار تراز انرژی سیستم‌های دوتایی $\text{V}_x\%-\text{CeO}_2$ و $\text{Zr}_x\%-\text{CeO}_2$ در هوا و بخارات اتانول را نشان می‌دهد [۳۱].



شکل ۱۲- نمودار تراز انرژی سیستم‌های $\text{V}_x\%-\text{CeO}_2$ و $\text{Zr}_x\%-\text{CeO}_2$ در هوا و بخار اتانول

تابع کار CeO_2 ، Zr^{4+} و V^{3+} به ترتیب برابر با ۴/۶۹، ۴/۰۵ و ۴/۳ eV است [۲۵، ۲۹-۳۰]. هنگامی که CeO_2 با یون Zr^{4+} یا V^{3+} آلیبده می‌شود، انتقال الکترون بین دو ماده رخ می‌دهد و به دلیل گرادیان بالای گاف انرژی و تابع کار، منجر به خم شدن تراز انرژی در اطراف سطح تماس می‌شود [۳۲]. در نانو میله‌های $\text{Zr}_x\%-\text{CeO}_2$ و $\text{V}_x\%-\text{CeO}_2$ با قرار گرفتن در معرض هوا لایه تهی با عرض $\text{W}_{\text{D}3}$ تشکیل می‌شود. از سوی دیگر پس از قرارگیری حسگر در معرض بخارات اتانول، تجمع الکترون در نزدیکی اتصال n-n رخ می‌دهد، به طوری که ضخامت لایه تخلیه به عرض $\text{W}_{\text{D}4}$ تغییر می‌یابد. به عبارت دیگر مدولاسیون قطر لایه تخلیه در محل اتصال n-n، همراه با جذب و دفع گاز اتانول رخ می‌دهد. تغییر ضخامت لایه تخلیه منجر به تغییر مقاومت حسگر شده و همان حساسیت در نظر گرفته می‌شود.

۴- نتیجه گیری

نانو میله‌های CeO_2 ، $\text{Zr}_x\%-\text{CeO}_2$ و $\text{V}_x\%-\text{CeO}_2$ از طریق فرآیند هیدروترمال با موفقیت ساخته و توسط روش‌های XRD، EDS و FESEM مشخصه یابی گردیدند. از نانو میله‌های ساخته شده برای سنجش گازهای آلی فرار به عنوان حسگر استفاده شد. نتایج نشان داد که حضور یون $\text{Zr}^{4+}_x\%$ یا $\text{V}^{3+}_x\%$ افزایش حساسیت، گزینش پذیری و تکرارپذیری بیشتر حسگرها را به همراه دارد. نمونه‌های $\text{V}_1\%-\text{CeO}_2$ و $\text{Zr}_{20}\%-\text{CeO}_2$ تنها دارای بیشترین میزان حساسیت نسبت به اتانول بودند بلکه در مقایسه با سریا خالص، گزینش پذیری مناسبتری را در میان ترکیبات آلی فرار مورد آزمایش نشان داده‌اند. البته $\text{V}_1\%-\text{CeO}_2$ نسبت به اتانول گزینش پذیری بسیار متفاوتی از خود نشان داد. همچنین حسگرها دارای زمان پاسخ و بازیابی مناسب در دمای محیط نسبت به VOCها بودند. مکانیسم پاسخ‌دهی حسگرها در دمای محیط با نظریه اتصال نیمه‌هادی‌های ناهمگن منطبق بوده و توجیه پذیر است. بنابراین افزایش حساسیت را می‌توان به تغییر تراز انرژی و ضخامت لایه تخلیه مرتبط دانست. نتایج نشان داد که استفاده از یون Zr^{4+} یا V^{3+} برای افزایش بهره‌وری از حسگرهای گاز بسیار امیدوارکننده است.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری در به دست آوردن نتایج تحقیق حاضر، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] C.M. Hung, D.T.T. Le, N.V. Hieu, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, **2** (2017) 263.
- [2] S. Shao, Y. Chen, S. Huang, F. Jiang, Y. Wang, R. Koehn, *RSC Adv.*, **7** (2017) 39859.
- [3] S. Thakur, P. Patil, *RSC Adv.*, **6** (2016) 45768.
- [4] L. Zhu, W. Zeng, *Sens. Actuators A Phys.*, **267** (2017) 242.
- [5] S. Saritaş, M. Kundakçi, Ö. Çoban, S. Tüzemen, M. Yildirim, *Physica B Condens. Matter.*, **541** (2018) 14.

- [6] Y. Li, D. Deng, N. Chen, X. Xing, X. Xiao, Y. Wang, *RSC Adv.*, **6** (2016) 83870.
- [7] A. Dey, *Mater. Sci. Eng. B*, **229** (2018) 206.
- [8] A.A. Aboud, H. Al-Kelesh, W.M.A. El Rouby, A.A. Farghali, A. Hamdedein, M.H. Khedr, *J. Mater. Res. Technol.*, **7(1)** (2018) 14.
- [9] X. Yang, W. Wang, J. Xiong, L. Chen, Y. Ma, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **40(36)** (2015) 12604.
- [10] S. Choi, M. Bonyani, G.J. Sun, J.K. Lee, S.K. Hyun, C. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **432** (2018) 241.
- [11] A. Khayatian, S. Safa, R. Azimirad, M. AlmasiKashi, S.F. Akhtarianfar, *Physica E Low Dimens.Syst.Nanostruct.*, **84** (2016) 71.
- [12] Y. Qin, T. Zhang, Z. Cui, *Org. Electron.*, **48** (2017) 254.
- [13] M. Ying, J. Hou, W. Xie, Y. Xu, S. Shen, H. Pan, M. Du, *Sens. Actuators B Chem.*, **260** (2018) 125.
- [14] J. Yu, K.W. Cheung, W.H. Yan, Y.X. Li, D. Ho, *Sens. Actuators B Chem.*, **238** (2017) 204.
- [15] X. Chen, Z. Huang, J. Li, C. Wu, Z. Wang, Y. Cui, *Vacuum*, **154** (2018) 120.
- [16] Y. Zhang, Y. Liu, L. Zhou, D. Liu, F. Liu, F. Liu, X. Liang, X. Yan, Y. Gao, G. Lu, *Sens. Actuators B Chem.*, **273** (2018) 991.
- [17] J.Y. Zhou, J.L. Bai, H. Zhao, Z.Y. Yang, X.Y. Gu, B.Y. Huang, C.H. Zhao, L. Cairang, G.Z. Sun, Z.X. Zhang, X.J. Pan, E.Q. Xie, *Sens. Actuators B Chem.*, **265** (2018) 273.
- [18] J. Lukac, M. Klementova, P. Bezdicka, S. Bakardjieva, J. Subrt, L. Szatmary, Z. Bastl, J. Jirkovsky, *Appl. Catal. B Environ.*, **74** (2007) 83.
- [19] S. Samadi, G. AsadiCordshooli, M. Yousefi, K. Kalateh and S.A. Zakaria, *Sensor Rev.*, **38(4)** (2018) 458.
- [20] C. Ge, C. Xie, S. Cai, *Mater. Sci. Eng. B*, **137** (2007) 53.
- [21] S. Park, S. Kim, G.J. Sun, C. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 8138.
- [22] A. Bejaoui, J. Guerin, K. Aguir, *Sens. Actuators B Chem.*, **181** (2013) 340.
- [23] M. Li, W. Ren, R. Wu, M. Zhang, *Sensors*, **17(7)** (2017) 1577.
- [24] P. Shankar, J.B.B. Rayappan, *Sci.let.J.*, **4(126)** (2015).
- [25] Y.J. Chen, G. Xiao, T.S. Wang, F. Zhang, Y. Ma, P. Gao, C.L. Zhu, E. Zhang, Z. Xu, Q.H. Li, *Sens. Actuators B Chem.*, **156** (2011) 867.
- [26] N. Barsan, U. Weimer, *J. Electroceramics*, **7** (2011) 143.
- [27] N.D. Khoang, D.D. Trung, N.V. Duy, N.D. Hoa, N.V. Hieu, *Sens. Actuators B Chem.*, **174** (2012) 594.
- [28] S. Park, H. Ko, S. Kim, C. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014) 9595.
- [29] C.V. Reddy, I.N. Reddy, J. Shim, D. Kim, K. Yoo, *Ceram. Int.*, **44(11)** (2018) 12329.
- [30] S. Rajeshwari, J.S. Kumar, R.T. Rajendrakumar, N. Ponpandian, P. Thangadurai, *Mater. Res. Express*, **5** (2018) 025507.
- [31] V. Patil, P. Joshi, M. Chougule, S. Sen, *Soft Nanosci.Lett.*, **2** (2012) 1.

[32] H. Xu, J. Ju, W. Li, J. Zhang, J. Wang, B. Cao, *Sens. Actuators B Chem.*, **228** (2016) 634.