

بهبود حسگری گاز هیدروژن لایه‌های اکسید تنگستن با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره

رقیه قاسم‌پور و اعظم ایرجی‌زاد

۱. دانشکده علوم و فنون نوین، گروه انرژی‌های نو و محیط زیست دانشگاه تهران

۲. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

پست الکترونیکی: ghasempour.r@ut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۵/۲۶؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱/۱۶)

چکیده

لایه‌های هیبریدی متشکل از MWNTs / WO₃ به روش چرخشی بر روی زیر لایه آلومینا لایه‌نشانی شدند. مورفولوژی، ترکیبات شیمیایی، ساختار بلوری، کیفیت مواد و اندازه نانوذرات اکسید تنگستن، نانولوله‌های کربنی و لایه‌های حساس هیبریدی با استفاده از آنالیزهای TEM, SEM, XPS, XRD, Raman و DLS مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه آنالیزها نشان دادند که گروه‌های عاملی اکسیژنی بر سطح نانولوله‌های عامل‌دار ایجاد شده‌اند. این عامل‌های اکسیژنی سبب پخش شدگی نانولوله‌ها در یاخته حاوی نانوذرات اکسید تنگستن و شکل‌گیری نانوذرات بر سطح نانولوله‌ها می‌شود. در نتیجه، پوشش کاملی از ذرات اکسید تنگستن بر سطح نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌شود. بعد از لایه‌نشانی و پخت لایه‌ها در دمای ۳۵۰°C پاسخ لایه‌های هیبریدی نسبت به گاز هیدروژن مورد مطالعه قرار گرفت. افزودن مقادیر کمتر از ۰/۰۰۵ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی نسبت به تنگستن، سبب بهبود خواص حسگری لایه‌های هیبریدی می‌شود به طوری که با افزودن مقدار ۰/۰۰۳ درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی نسبت به تنگستن، افزایش ۵۰ برابری نسبت به لایه اکسید تنگستن خالص در پاسخ به غلظت ۱۰۰۰۰ ppm گاز هیدروژن به دست آمد. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد حد شناسایی این ساختارها به گاز هیدروژن به ۱۰ ppm می‌رسد. با افزودن نانولوله‌های کربنی، دمای کار از ۴۰۰°C در لایه‌های اکسید تنگستن خالص به ۲۰۰°C در لایه‌های هیبریدی کاهش یافت. افزایش پاسخ لایه‌های هیبریدی نتیجه افزایش سطح مؤثر و تعداد سد پتانسیل‌های حساس به گاز در محل اتصال نانوذرات اکسید تنگستن به یکدیگر و همچنین با نانولوله‌های کربنی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: حسگرهای هیبریدی گاز، حسگرهای گاز هیدروژن، نانولوله‌های کربنی

۱. مقدمه

است. استنشاق مقدار بسیار کم برخی از گازهای سمی، آلوده کننده یا کارکردن در محیط گازهای اشتعال‌زا از مواردی هستند که همواره سلامتی انسان را تهدید می‌نمایند. از این رو شناسایی، اندازه‌گیری و کنترل گازها در محیط‌های کار و

امروزه تأثیر صنایع مختلف بر ارتقاء سطح رفاه و کیفیت زندگی بشر غیر قابل انکار است، اما متأسفانه با پیشرفت صنایع، آلودگی‌های زیست محیطی سلامت انسان را به مخاطره افکنده

لایه‌های هیبریدی به منظور کاهش دمای کار حسگر گاز هیدروژن می‌باشد. در این مقاله، از لایه‌های حساس بر پایه نانو ساختارهای هیبریدی متشکل از نانولوله‌های کربنی و نانوذرات اکسید تنگستن برای حسگری گاز هیدروژن استفاده شده است و پس از ساخت و مشخصه‌یابی لایه‌های حساس، به مطالعه تأثیر حضور نانولوله‌های کربنی بر خواص حسگر گاز هیدروژن بر اساس تغییرات خواص الکتریکی لایه‌های نازک هیبریدی، پرداخته شده است. در انتها، مکانیزم حسگری بر پایه مدل ساده‌ای بیان شده است.

۲. روش‌های آزمایش

۲.۱. آماده‌سازی سوسپانسیون و لایه هیبریدی

نانولوله‌های چند دیواره به کار برده شده در این مقاله از شرکت نانوتایم^۱ خریداری شده‌اند. این نانولوله‌ها به روش نشست بخار شیمیایی^۲ (CVD) رشد داده شده‌اند. به منظور خالص‌سازی و عامل‌دار نمودن سطح نانولوله‌ها، از روش اکسایش در محیط نیتریک اسید و هیدروکلریدریک اسید ۵ مولار به ترتیب در دمای 80°C به مدت ۱۲ ساعت و 120°C به مدت ۶ ساعت استفاده شده است. پس از فیلتر کردن و شستشو با آب دیونیزه، نانولوله‌های کربنی در دمای اتاق خشک شدند.

به‌طور جداگانه، نانوذرات اکسید تنگستن به روش کودو و از ماده اصلی پراکسو پلی تنگستیک اسید از انحلال قطعات ریز تنگستن در آب اکسیژنه ۳۷٪ در دمای اتاق به دست آمد [۲۱].

برای ساخت سوسپانسیون هیبریدی، پس از آماده‌سازی یاخته اولیه حاوی نانوذرات اکسید تنگستن و پودر نانولوله‌های عامل‌دار، این دو ماده در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت با مقادیر نسبت وزنی $0.005 - 0.001$ MWNTs/W با یکدیگر مخلوط گردیدند. سپس یاخته حاوی نانوذرات اکسید تنگستن و سوسپانسیون هیبریدی بر روی زیر لایه آلومینا لایه‌نشانی گردیدند. برای تهیه لایه‌های حساس از روش لایه‌نشانی چرخشی استفاده شد. پس از لایه‌نشانی، نمونه‌ها در دمای 350°C به

آزمایشگاه‌ها ضروری است. گاز هیدروژن یکی از گازهای بی‌رنگ و بی‌بو است که در غلظت‌های بالای ۴ درصد خاصیت انفجاری دارد. این گاز کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف مانند صنایع پتروشیمی، صنایع غذایی، شیمیایی، الکترونیکی، پزشکی و به ویژه در صنایع خودروسازی دارد [۱-۳]. استفاده از این گاز به عنوان سوخت پاک یکی از بهترین جایگزین‌های سوخت فسیلی در خودروها مطرح است. لذا در صنایع انرژی‌های نو و تجدیدپذیر توجه بسیاری به صنعت هیدروژن شده است [۳]. بنابراین ضرورت استفاده از حسگرهای دقیق در کلیه مراحل تولید، انتقال و ذخیره‌سازی هیدروژن کاملاً محسوس می‌باشد.

امروزه بیشتر حسگرها از اکسیدهای فلزی نیم‌رسانایی تشکیل شده‌اند که تغییرات کمیات فیزیکی و شیمیایی سطح آنها به یک سیگنال قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌شود [۴-۷]. با پیشرفت صنایع الکترونیک و ساخت دستگاه‌های دقیق در ثبت داده‌ها، رویکرد صنعت به سمت اندازه‌گیری سیگنال الکتریکی روز به روز بیشتر شده است. از این‌رو، عملکرد بسیاری از حسگرهای موجود بر پایه اندازه‌گیری تغییرات خواص الکتریکی استوار است. به کارگیری نانو ساختارهای اکسیدهای فلزی، به دلیل بهره‌گیری از سطح مؤثر بالا، سبب بهبود خواص حسگری آنها شده است [۸-۱۰]. اما برخی از معایب استفاده از این حسگرها هنوز موضوع چالش‌های علمی دانشمندان است. یکی از معایب حسگرهای نیم‌رسانا، دمای کار بالای آنها می‌باشد. دمای کار بالا، علاوه بر مصرف انرژی زیاد، به دلیل نفوذ اکسیژن از درون لایه به سطح، طول عمر حسگر را کوتاه می‌کند [۱۱ و ۱۲]. برای رفع این مشکل، استفاده از مواد جدیدی مانند نانولوله‌های کربنی مورد توجه قرار گرفته است. نانولوله‌های کربنی که به بسیاری از گازها حساس می‌باشند، می‌توانند پایه یک حسگر گاز را تشکیل دهند یا با سایر مواد در حسگری گاز مشارکت داشته باشند. ساختارهای کامپوزیتی و هیبریدی از جمله ساختارهایی هستند که نانولوله‌های کربنی در آنها نقش بسزایی در بهبود عملکرد آنها دارد [۱۳-۲۰]. هدف این تحقیق، استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره در

۱. Nanotime

۲. Chemical Vapor Deposition



شکل ۱. به طور نمادین مراحل ساخت لایه‌های نازک هیبریدی را نشان می‌دهد.

LEO 1455 VP استفاده گردیده است.

میزان ساختار منظم و معیوب نانولوله‌های کربنی خالص، عامل دار شده و ساختارهای هیبریدی با استفاده از طیف سنجی رامان مدل Microprobe (HR – 800 Jobin – Yvon) با لیزر Nd-YAG با طول موج ۵۳۲ نانومتر کار می‌کند، مورد بررسی قرار گرفتند.

از دستگاه Molvern, zetasizer Nano – S model ZEN1600 برای تعیین اندازه ذرات اکسید تنگستن در درون یافته استفاده شده است. اندازه این ذرات با استفاده از پراکندگی نور لیزر قرمز رنگ با طول موج ۶۳۳ نانومتر به دست آمده است. در این تحقیق، ساختار بلوری لایه‌های اکسید تنگستن و هیبریدی با استفاده از طیف سنج پراش اشعه X، 40 KV/40 mA، Philips X'pert Cu K_α (λ = 1.54 Å), X-ray diffractometer تعیین گردیده است.

برای انجام آزمایش طیف‌سنجی فوتوالکترون‌های اشعه X از یک منبع اشعه X با آنند Al-Mg (Al – Mg anode, EA10 plus) و یک تحلیل‌گر نیم‌کروی متحدالمرکز در محفظه‌ای با فشار پایه ۱۰^{-۹} torr استفاده شده است.

۴. بحث و بررسی نتیجه آزمایش‌ها

شکل ۱ تصویر TEM از نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از عامل‌دار شدن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، محیط اسیدی سبب از بین رفتن فیبرها و ذرات کربن آمورف گردیده است. علاوه بر این سبب بروز عیوب سطحی بر سطح نانولوله‌ها نیز می‌شود. شکل ۱ (ب) سطح نانولوله‌ها و عیوب سطحی آن را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد.

مدت یک ساعت پخت شدند. دولایه‌ای طلا / تیتانیم با استفاده از الگوی شانه‌ای بر روی نمونه لایه‌نشانی گردید. به منظور بالابردن پایداری حرارتی، پس از لایه‌نشانی طلا، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. پس از این مرحله، با استفاده از اتصال سیم‌های نازک مسی به لایه طلا، جریان و یا مقاومت نمونه اندازه‌گیری گردید.

۳. روش آزمایش و دستگاه‌ها

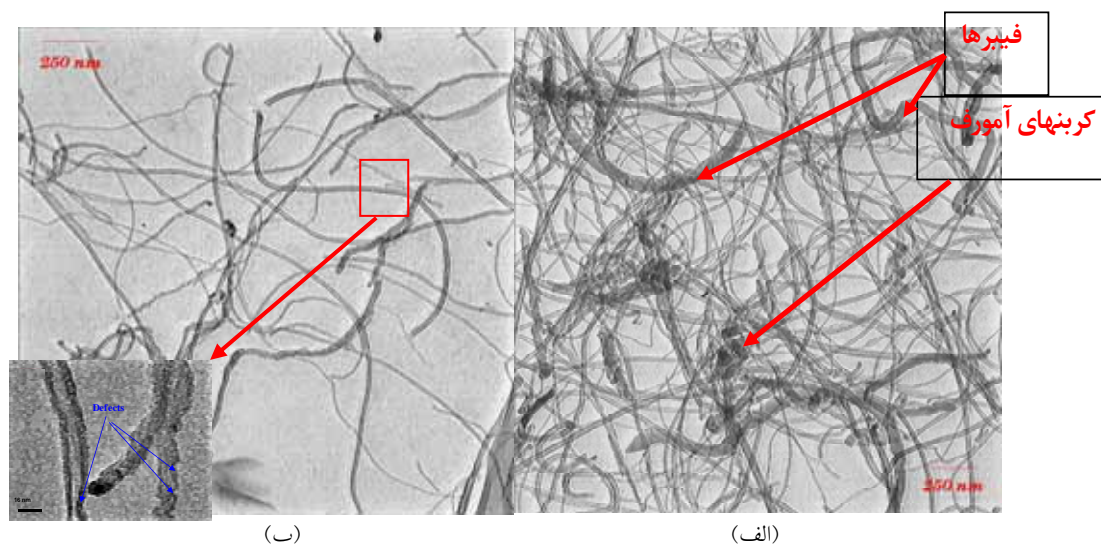
در این مقاله معیار ارزیابی پاسخ نمونه‌ها، تغییرات جریان الکتریکی در لایه‌های حساس تعریف گردیده است. با اندازه‌گیری پیوسته تغییرات جریان نمونه در تمامی مراحل عبور گاز و قطع گاز، پاسخ نمونه محاسبه می‌شود. پاسخ نمونه‌ها از رابطه $S = \frac{I_{gas}}{I_{air}}$ به دست می‌آید که در آن I_{gas} و I_{air} به ترتیب جریان‌های اندازه‌گیری شده نمونه در معرض گاز هیدروژن و هوای خشک می‌باشد. شار گاز هیدروژن و هوای خشک توسط کنترل‌کننده شار^۱ کنترل می‌شود و جریان نمونه توسط آمپرمتر متصل به کامپیوتر Sanowa با نرم افزار PC link اندازه‌گیری و ثبت می‌گردد. در نگهدارنده نمونه، برای هر نمونه، گرمکنی تعبیه شده است که قادر است در صورت نیاز، دمای نمونه را افزایش دهد.

برای مشاهده سطح نانولوله‌های عامل‌دار شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ مدل LEO 912AB و مدل Philips XL30 استفاده شده است و همین‌طور برای ریخت‌شناسی سطوح لایه‌های نازک ساختارهای هیبریدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳

۱. Mass Flow Controller (MFC)

۲. Transmission Electron Microscopy (TEM)

۳. Scanning Electron Microscopy (SEM)



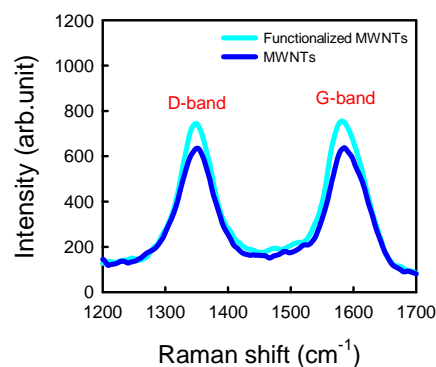
شکل ۱. تصویر TEM از نانولوله‌های کربنی (الف) قبل و (ب) بعد از عامل‌دار شدن.

نسبت افزایش یابد ولی با افزایش عیوب سطحی نانولوله‌ها که توسط تصویر TEM نیز تأیید می‌شود، شدت قله D-band افزایش یافته و نسبت ذکر شده در بالا به یک می‌رسد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، فرآیند عامل‌دار نمودن سبب ایجاد عیوب در نانولوله‌های کربنی می‌شود.

همان طور که در بخش آماده‌سازی اشاره گردید، با استفاده از روش کودو، نانوذرات اکسید تنگستیک اسید در یاخته اولیه به وجود آمدند. شکل ۳ از راست به ترتیب طیف DLS و XRD حاصل از یاخته اولیه اکسید تنگستن را نشان می‌دهد. این نانوذرات اکسید تنگستن آمورف، آبدار و به شکل $WO_3 \cdot 2H_2O$ با اندازه تقریبی ۱۴ نانومتر در درون یاخته پراکنده شده‌اند.

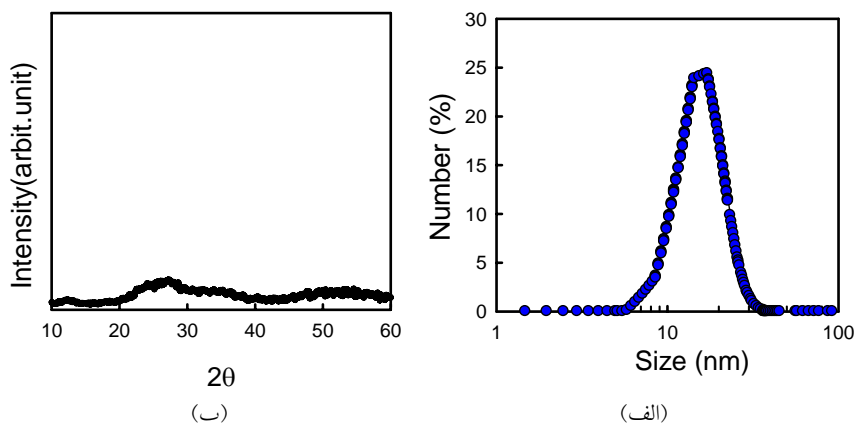
به منظور تهیه سوسپانسیون هیبریدی، مقادیر متفاوتی از پودر نانولوله‌های کربنی به یاخته اکسید تنگستن افزوده شد. شکل ۴ طیف UV-Vis سوسپانسیون هیبریدی را نشان می‌دهد. لبه جذب ذرات اکسید تنگستن در سوسپانسیون هیبریدی به طول موج بیشتر انتقال یافته و انرژی شکاف آن نیز از ۲٫۸۲ eV به ۲٫۷۵ eV رسیده است که گویای بزرگ‌تر شدن ذرات می‌باشد. بنابراین ذرات موجود در یاخته به یکدیگر چسبیده و خوشه‌های اکسیدی تشکیل می‌دهند.

به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی سطح نانولوله‌های کربنی و و ساختار هیبریدی از آنالیز XPS استفاده شد. شکل ۵ طیف

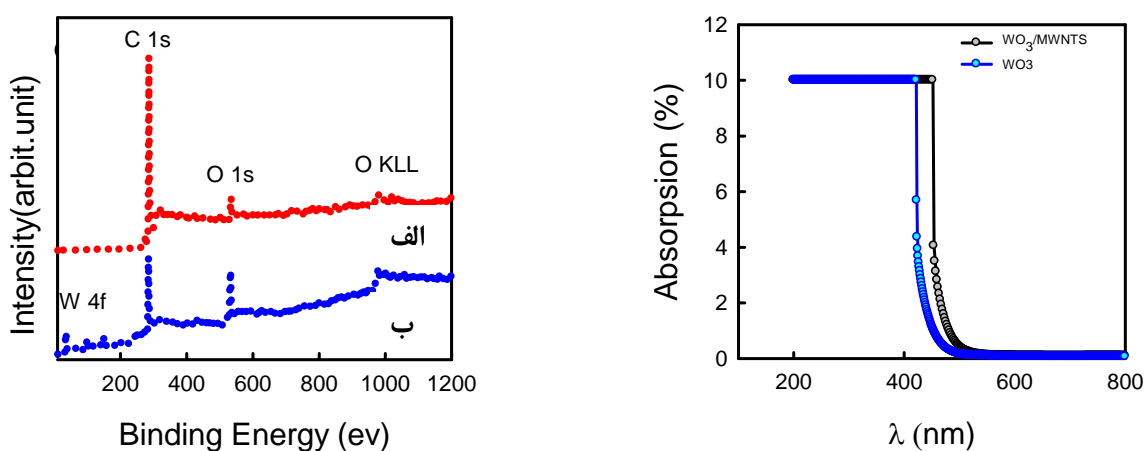


شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف رامان پودر نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از عامل‌دار شدن.

به منظور بررسی ساختارهای معیوب در پودر نانولوله‌های خالص و عامل‌دار، از آنالیز رامان استفاده شد. شکل ۲ طیف رامان پودر نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در 1583 cm^{-1} معرف ارتعاشات حاصل از پیوند C-C (Gband) و 1349 cm^{-1} معرف وجود ساختارهای معیوب ناشی از تغییر شکل، انحنای و شکستگی پیوند کربن-کربن می‌باشد. نسبت I_G/I_D نشان دهنده کیفیت نانولوله‌های کربنی است. در این رابطه I_D و I_G به ترتیب شدت قله G-band و D-band می‌باشد. همان طور که در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود، این نسبت برای هر دو نوع نانولوله کربنی مساوی یک می‌باشد. بنابراین انتظار می‌رود با حذف ساختارهای معیوب مانند کربن‌های آمورف و فیبرها این



شکل ۳. طیف DLS (الف) و XRD (ب) از یاخته اکسید تنگستن.



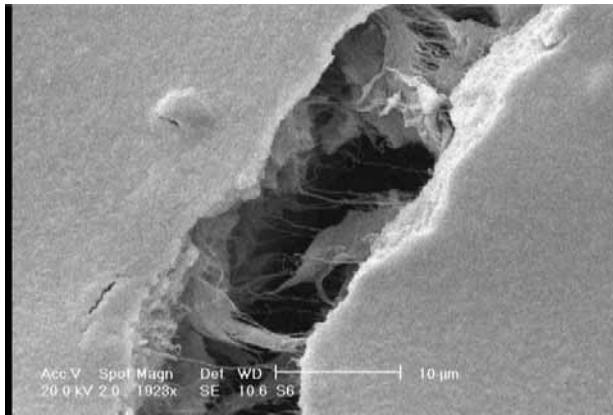
شکل ۴. طیف UV-Vis سوسپانسیون هیبریدی.

شکل ۵. طیف کلی XPS از پودر نانولوله‌های عامل دار (الف) و پودر هیبریدی (ب).

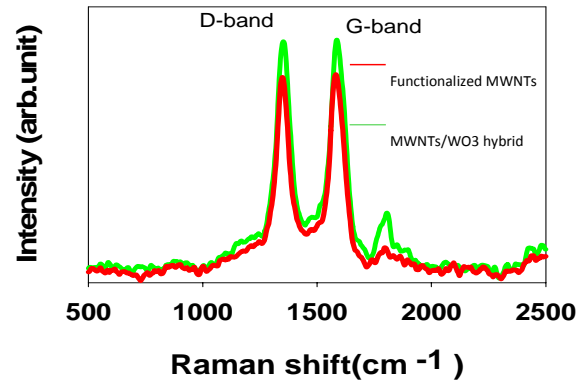
تنگستن می‌باشد که سبب کاهش تعداد فوتوالکترون‌های ساطع شده از کربن گردیده است. از طرف دیگر میزان اکسیژن در سطح پودر هیبریدی بیش از نانولوله‌های عامل دار می‌باشد. این تفاوت ناشی از سهم اکسیژن‌های اکسید تنگستن موجود در سطح نانولوله‌ها علاوه بر اکسیژن‌های موجود بر سطح نانولوله‌های عامل دار می‌باشد.

نکته‌ای که مورد سؤال قرار می‌گیرد این است که آیا با نشستن نانوذرات اکسید تنگستن بر سطح نانولوله‌ها، تعداد عیوب ساختاری نانولوله‌ها کاهش پیدا می‌کند؟ پاسخ این سؤال را می‌توان در طیف رامان جستجو کرد. لذا از پودر هیبریدی، طیف رامان تهیه گردید. شکل ۶ طیف رامان نانولوله‌های عامل دار شده و پودر هیبریدی را نشان می‌دهد.

XPS پودر نانولوله‌های عامل دار شده و هیبریدی را نشان می‌دهد. حضور قله اکسیژن در شکل ۵ (الف) گویای تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژنی بر سطح نانولوله‌های کربنی می‌باشد. این گروه‌های عاملی علاوه بر افزایش پخش شدگی نانولوله‌ها در یاخته حاوی نانوذرات اکسید تنگستن، سبب شکل‌گیری نانوذرات اکسید تنگستن بر سطح نانولوله‌ها نیز می‌شود. با مقایسه شکل‌های ۵ (الف) و (ب)، افزایش شدت قله اکسیژن و کاهش شدت قله کربن قابل تشخیص می‌باشد. علاوه بر این، حضور قله تنگستن نیز حاکی از تشکیل ترکیباتی از تنگستن بر روی سطح نانولوله‌ها می‌باشد. شدت قله کربن در پودر هیبریدی کمتر از نانولوله‌های عامل دار است. این کاهش حاصل پوشش جزئی سطح نانولوله‌ها توسط ذرات اکسید

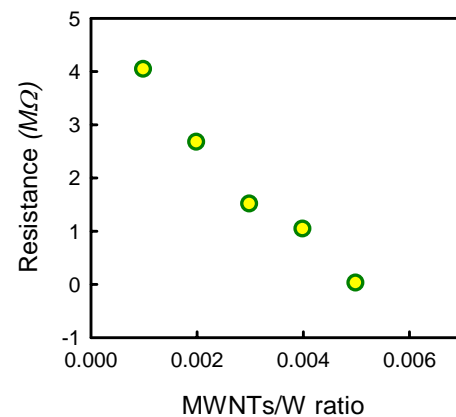


شکل ۷. تصویر SEM از لایه هیبریدی MWNTs/WO₃.



شکل ۶. طیف رامان پودر نانولوله‌های عامل دار شده (الف) و پودر هیبریدی (ب).

پل رسانا عمل کنند. این مسئله به کاهش مقاومت اولیه لایه بسیار کمک می‌کند. شکل ۸ مقاومت نمونه‌های هیبریدی را برحسب مقدار نانولوله در ساختار نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانولوله‌ها در لایه و در درون ترک‌ها، انتقال الکترونی در درون لایه افزایش یافته و مقاومت لایه کاهش می‌یابد. علاوه بر این، حضور نانولوله‌ها به عنوان یک ماده حساس به گاز، بر خواص حسگری لایه‌های هیبریدی نیز تأثیر گذار است.



شکل ۸. مقاومت نمونه‌های هیبریدی برحسب مقدار نانولوله.

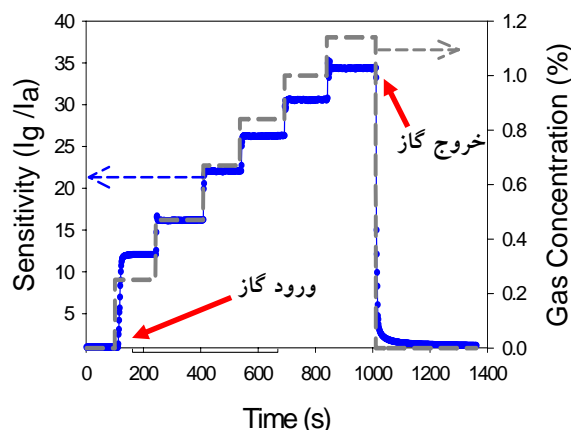
۵. بررسی خواص حسگری گاز هیدروژن

پس از آماده‌سازی لایه‌های نازک هیبریدی اکسید تنگستن و نانولوله‌های کربنی، پاسخ آنها به گاز هیدروژن به روش دینامیکی اندازه‌گیری شد. شکل ۹ نمونه‌ای از رفتار لایه‌های هیبریدی در دمای ۳۲۰ °C نسبت به گاز هیدروژن با غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد.

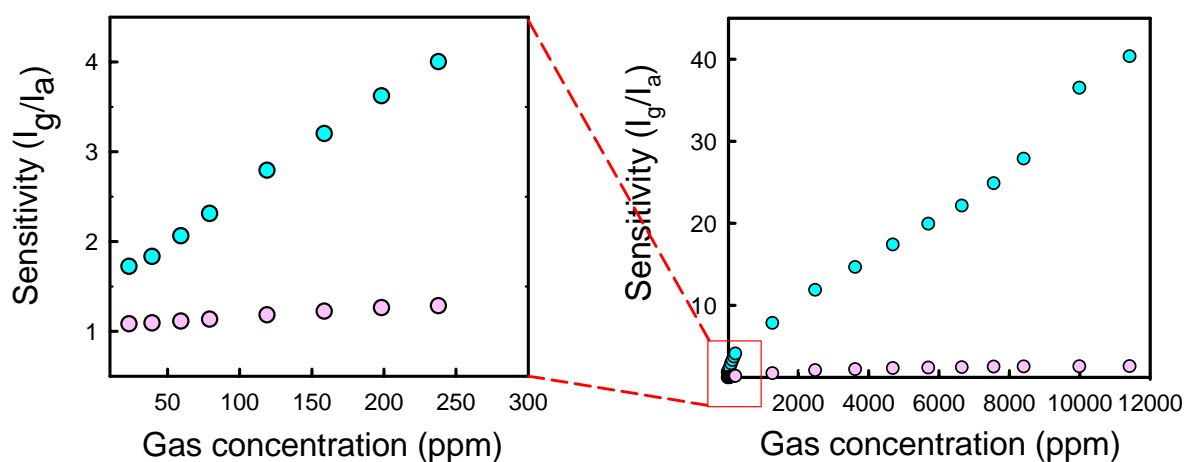
همان طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، با ورود گاز هیدروژن به درون محفظه، جریان الکتریکی لایه افزایش می‌یابد و در مدت زمان کوتاه، حدود چند ثانیه، به حالت اشباع می‌رسد. پس از قطع شارش گاز هیدروژن، جریان الکتریکی نمونه سریع به حالت اولیه خود باز می‌گردد. شکل ۱۰ مقایسه‌ای بین پاسخ لایه‌های اکسید تنگستن خالص و هیبریدی در دمای کار ۳۰۰ °C و نسبت به غلظت‌های مختلف گاز هیدروژن را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، نمونه‌های

همان طور که در شکل ۶ دیده می‌شود نسبت I_G/I_D در هردو طیف یک می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، مخلوط شدن یاخته حاوی نانوذرات با پودر نانولوله‌های عامل دار شده، بر تعداد عیوب ساختاری نمی‌افزاید و فقط سبب تماس بیشتر و یکنواخت دو ماده و ایجاد پوشش بر سطح نانولوله‌ها می‌شود.

پس از تهیه سوسپانسیون هیبریدی، آن را بر روی زیر لایه آلومینای آبدوست شده لایه‌نشانی می‌شود و سپس تحت عملیات حرارتی در دمای ۳۵۰ °C پخت می‌شود. شکل ۷ تصویر SEM از لایه هیبریدی MWNTs/WO₃ را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل دیده می‌شود نانولوله‌های پوشیده شده از لایه‌ای از اکسید تنگستن در درون لایه اکسید تنگستن مدفون شده‌اند و سطح لایه از نانوذرات اکسید تنگستن تشکیل شده است. حضور نانولوله‌ها در درون فضای ترک‌ها مانند یک



شکل ۹. نمونه‌ای از رفتار لایه‌های هیبریدی در دمای 320°C نسبت به هیدروژن با غلظت‌های متفاوت.



شکل ۱۰. پاسخ نمونه هیبریدی $\text{MWNTs}/\text{WO}_3 = 0.001$ (الف) و WO_3 خالص (ب)، به غلظت‌های مختلف گاز هیدروژن در دمای کار 300°C ، شکل سمت چپ پاسخ نمونه در غلظت‌های پایین با بزرگنمایی بیشتر.

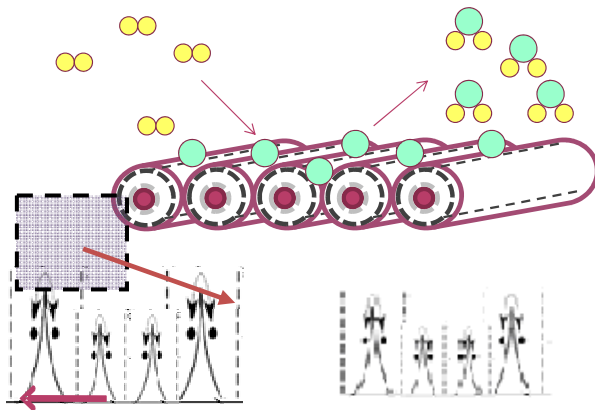
نسبت به گاز، بر دمای کار حسگر نیز تأثیر گذار است. شکل ۱۱ پاسخ نمونه‌های هیبریدی با غلظت‌های متفاوت از نانولوله‌های کربنی را در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

با توجه به اینکه دمای کار نمونه‌های خالص که در حدود 400°C تا 450°C است [۲۱]، دو نکته بسیار مهم از شکل ۱۱ قابل استنتاج می‌باشد.

اول اینکه، همان طور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، افزودن مقادیر کمی از نانولوله می‌تواند دمای کار نمونه را کاهش دهد. علاوه بر این، دمای بهینه به غلظت نانولوله‌ها در لایه بستگی دارد. با کاهش غلظت نانولوله‌ها، از نسبت وزنی 0.005 ،

هیبریدی در غلظت 12000 ppm، تقریباً 20 برابر، پاسخ بهتری نسبت به نمونه‌های خالص دارند. این افزایش در تمامی غلظت‌های گاز دیده می‌شود. نکته جالبی که در شکل وجود دارد، روند کند و اشباع آن در غلظت‌های بالای ppm 2000 در نمونه خالص می‌باشد، اما نمونه هیبریدی با افزایش غلظت گاز پاسخ آن نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد آستانه شناسایی در نمونه‌های هیبریدی به ppm 10 می‌رسد. بنابراین برای شناسایی و تعیین غلظت گاز هیدروژن نمونه‌های هیبریدی مناسب‌تر می‌باشند.

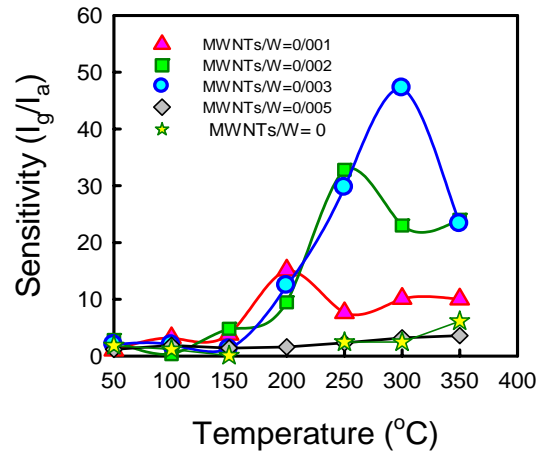
حضور نانولوله‌های کربنی علاوه بر افزایش پاسخ نمونه



شکل ۱۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طرح وار تغییر سد پتانسیل در فصل مشترک نانو ذرات و نانولوله‌ها (الف) قبل (ب) بعد از شارش گاز هیدروژن بر سطح نمونه دایره‌های سبز (دایره‌های بزرگ) معرف اکسیژن و زرد (دایره‌های کوچک) معرف هیدروژن.

اکسیدی که غالب لایه را تشکیل می‌دهند. همین‌طور بین دانه‌های پوشش یافته سطحی نانولوله‌ها با یکدیگر و با دانه‌های زمینه اکسیدی. دوم، بین ذرات اکسید تنگستن نشسته بر سطح نانولوله‌ها و خود نانولوله‌های کربنی.

سد پتانسیل‌های بیان شده در بالا، در شکل ۱۲ نشان داده شده است. با شارش گاز هیدروژن بر سطح لایه، مولکول‌های هیدروژن با اکسیژن‌های جذب شده واکنش داده و آب تشکیل می‌دهد. با جذب اکسیژن و واجذب آب از سطح، الکترون‌های به دام افتاده توسط اکسیژن به ساختار باز گردانده می‌شوند. این انتقال بار سبب کاهش ارتفاع سد پتانسیل‌ها شده و عبور الکترون از لایه تسهیل می‌شود (شکل ۱۲ (ب)). با قطع شارش گاز هیدروژن و جای‌گیری مولکول‌های اکسیژن در مراکز فعال سطح، به دلیل آزاد شدن این مراکز به سبب واجذب مولکول‌های آب، سطح لایه به سرعت به شرایط اولیه خود باز می‌گردد. بنابراین به دلیل مشارکت نانولوله‌ها، تعداد سد پتانسیل‌ها بین نانولوله‌ها و ذرات افزایش می‌یابد و این امر سبب افزایش پاسخ نمونه می‌شود. علاوه بر این، وجود حفره‌ها، مسیر رسیدن مولکول‌های ریز هیدروژن به اعماق لایه را ایجاد می‌کنند. در نتیجه نفوذ پذیری گاز در لایه افزایش پیدا می‌کند. این امر سبب افزایش سطح واکنش و پاسخ نمونه‌های هیبریدی می‌شود.



شکل ۱۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) پاسخ نمونه‌های هیبریدی با غلظت‌های متفاوت از نانولوله در دماهای کار مختلف نسبت به غلظت گاز هیدروژن ۱٪.

دمای کار بهینه نمونه از 300°C کاهش یافته و به 200°C می‌رسد. بنابراین با افزودن مقادیر کمی از نانولوله کربنی (کمتر از 0.05% وزنی) دمای کار لایه بدون استفاده از هرگونه کاتالیستی کاهش می‌یابد.

دوم این که، با افزایش غلظت نانولوله‌ها و نسبت وزنی در لایه، پاسخ نمونه نیز به گاز هیدروژن افزایش پیدا می‌کند. به طوری که در نسبت وزنی 0.03% این افزایش به 50% برابر لایه‌های اکسید تنگستن خالص می‌رسد. اما در نسبت وزنی 0.05% کاهش پاسخ نمونه مشاهده می‌شود. این کاهش پاسخ ناشی از افزایش رفتار نیمه‌رسانایی نوع p در لایه و بهم چسبیدگی و تشکیل دسته‌های نانولوله‌های کربنی در لایه می‌باشد. این امر سبب کاهش پراکندگی نانولوله‌ها در لایه می‌شود و همان‌طور که در بخش سازوکار اشاره خواهد شد، تعداد سد پتانسیل‌های متأثر از گاز کاهش می‌یابد. بنابراین نباید از نانولوله‌ای کربنی بیش از 0.05% وزنی استفاده نمود.

۶. بررسی سازوکار حسگری گاز هیدروژن

سازوکار حسگری به طور طرح‌وار در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در درون لایه‌های هیبریدی دو نوع سد پتانسیل وجود دارد: اول، بین ذرات اکسید تنگستن با یکدیگر در درون زمینه

۶. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ساختار لایه‌های هیبریدی حساس MWNTs / WO₃ با مقادیر متفاوتی از نانولوله‌های کربنی به منظور بررسی خواص حسگری نسبت به گاز هیدروژن ساخته شد. مورفولوژی و ترکیبات شیمیایی، ساختار بلوری و کیفیت نانولوله‌های کربنی عامل‌دار، نانوذرات اکسید تنگستن و لایه‌های حساس هیبریدی با آنالیزهای Raman, XRD, SEM, TEM, XPS و DLS مورد مطالعه قرار گرفت.

نتیجه آنالیزها نشان دادند که روی سطح نانولوله‌های عامل‌دار شده با گروه‌های عاملی اکسیژنی فعال می‌شود. بدین ترتیب، پوشش کاملی از نانوذرات اکسید تنگستن بر سطح نانولوله‌ها ایجاد می‌شود. بعد از لایه‌نشانی و پخت لایه‌ها، نانولوله‌های کربنی پوشیده شده با نانوذرات اکسید تنگستن در

درون لایه اکسید تنگستن قرار گرفته و سبب ایجاد پل الکتریکی بین دو لبه ترک‌های لایه می‌شوند و مسیر انتقال الکترون را فراهم می‌سازند. پاسخ لایه‌های هیبریدی نسبت به هیدروژن بیشتر از لایه‌های اکسید تنگستن خالص می‌باشد. با افزودن نانولوله با مقادیر کمتر از ۰/۰۰۵ وزنی، علاوه بر افزایش قابل توجه پاسخ لایه حسگر، دمای کار آن از ۴۰۰ °C در نمونه‌های اکسید تنگستن خالص به ۲۰۰ °C در ساختار هیبریدی کاهش می‌یابد. افزایش پاسخ در ساختار هیبریدی ناشی از افزایش سطح مؤثر و تعداد سد پتانسیل‌های حساس به گاز در محل اتصال نانوذرات اکسید تنگستن به یکدیگر و همین‌طور با نانولوله‌های کربنی می‌باشد. تعداد سد پتانسیل ایجاد شده به مقدار نانولوله بستگی دارد. مقادیر بیش از ۰/۰۰۵ وزنی سبب بهم چسبیدن نانولوله‌ها و کاهش پاسخ لایه می‌شود.

مراجع

1. J ckermann, P R Krafft, L Shoemaker, R E Lieberon, S D Chang, and A Colohan, *Medical Gas Res.* **2** (2012) 11.
2. T Lipman, "An Overview of Hydrogen Production and Storage Systems with Renewable hydrogen Case Studies", US DOE Grant DE-FC3608GO18111 A000 (2011).
3. L M Gandía, G Arzamendi, and P M Diéguez, "Renewable Hydrogen Energy: An Overview", *Renewable Hydro. Tech.* (2013).
4. J Tamaki, C Naruo, Y Yamamoto, and M Matsuka, *Sensors and Actuators B* **83** (2002) 190.
5. M Ivanovskaya, D Kotsikau, G Faglia, P Nelli, and S Irkaev, *Sensors and Actuators B* **93** (2003) 422.
6. F Paraguay, D M Miki-Yoshida, J Morales, J Solis, W Estrada L, *Thin Solid Films* **373** (2000) 137.
7. T Miyata, T Hikosaka, and T Minami, *Sensors and Actuators B* **69** (2000) 16.
8. S Yu, U Welp, L Z Hua, A Rydh, W K Kwok, and H Hau Wang, *Chem. Mater.* **17** (2005) 3445.
9. M Epifani, A Helwig, J Arbiol, R D'iaz, L Francioso, P Siciliano, G Mueller, and J R Morante, *Sensors and Actuators B* **130** (2008) 599.
10. G J Cadena, J Riu, and F X Rius, *Analyst*, **132** (2007)1083
11. N Yamazoe, J Fuchigamii, M kishikawa, and T Seiyama, *Surf. Sci.* **86** (1979) 335.
12. J F McAleer, P T Moseley, J O W Norris, and D E William, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1** (1987) 1323.
13. U Schlecht, K Balasubramanian, M Burghard, and K Kern, *Appl. Surf. Sci.* **253**-20 (2007) 8394.
14. A Kaniyoor and S Ramaprabhu, *Carbon* **49** (2011) 227.
15. L Berry and A Hamwi, *Sens. Act. B-Chem.* **150**-2 (2010) 700.
16. D Ding, Z Chen, S Rajaputra, and V Singh, *Sens. Actu. B-Chem.* **124** (2007) 12.
17. C Wongchoosuk, A Wisitsoraat, D Phokharatkul, A Tuantranont, and T Kerdcharoen, *Sensors* **10** (2010) 7705.
18. S Yousefzadeh, A Reyhani, N Naseri, and A Z Moshfegh, *J. Solid Stat. Chem.* **204** (2013) 341.
19. J S Oakley, H T Wang, B S Kang, Z Wu, F Ren, A G Rinzler, and S J Pearton, *Nanotechnology* **16** (2005) 2218.
20. I Sayago et. al., *Sens. Act. B-Chem.* **122** (2007) 75.
21. S Fardindoost, A Irajizad, F Rahimi, and R Ghasempour, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 2 (2010) 854.