

## حسگر حالت جامد نانو میله‌های اکسید روی برای تشخیص گاز متان در دمای اتاق

سعید کاردر و شهروز نصیریان

گروه مهندسی برق و پزشکی، دانشگاه علوم و فنون مازندران، بابل

پست الکترونیکی: ShahruzNasirian@ustmb.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۲/۲۸؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۴/۱۷)

### چکیده

در تحقیق حاضر، نانو میله‌های اکسید روی (ZnO) توسط روش ساده هیدروترمال سنتز شده و خصوصیات حسگری گاز متان آنها تحت حجم‌های مختلف گاز و رطوبت‌های نسبی متفاوت در دمای اتاق مطالعه شده است. خصوصیت‌یابی نانو میله‌های ZnO با استفاده از پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM) بررسی شد. نتایج ایجاد فاز وورتریت در ساختار شش گوشه‌ای و بلورینه شده با معماری متخلخل را نشان داده است. بیشترین پاسخ ۷۷/۱ درصد در ۰/۱۵ درصد حجمی گاز متان و رطوبت نسبی ۳۰ درصد به دست آمده، اگر چه کمترین پاسخ ۳۲/۲ درصد در ۰/۳۷ درصد حجمی گاز متان و رطوبت نسبی ۹۰ درصد حاصل شده است. همچنین حداقل زمان پاسخ/زمان باز احیایی برابر با ۹۵/۴ ثانیه / ۴۵/۹ ثانیه در غلظت ۰/۱۵ درصد حجمی گاز به دست آمده است. حسگر حالت جامد نانو میله‌های ZnO پاسخ زیاد و انتخاب‌پذیری مناسبی به حضور گاز متان نسبت به دیگر اجزای هوا و در شرایط محیطی نشان داده است. در نهایت، به تفصیل سازوکار حسگری گاز متان در حسگر نانو میله‌های ZnO مورد بحث قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: نانو میله‌های اکسید روی، حسگر گاز، گاز متان، دمای اتاق، رطوبت نسبی

### ۱. مقدمه

برق، حمل و نقل، تولید هیدروژن و اتیلن، پخت و پز خانگی و غیره دارد [۲]، ولی انتشار آن در محیط‌های بسته و در درصد حجمی بیشتر از پنج درصد، علاوه بر ایجاد خفگی در موجودات زنده، خطرساز است و در حضور جرقه موجب انفجار و تخریب می‌شود [۴]. تحقیقات اخیر نشان داده که در حجم‌های برابر از گازهای متان و دی‌اکسید کربن، گاز متان ۲۰ برابر بیشتر از گاز دی‌اکسید کربن اثرات نامطلوب گلخانه‌ای ایجاد می‌کند و انتشار آن در اتمسفر زمین موجب گرمایش

در چند دهه اخیر رشد سریع فعالیت‌های صنعتی و استفاده روزافزون از سوخت‌های فسیلی، انتشار گازهای گلخانه‌ای مانند دی‌اکسید کربن، مونواکسید کربن و متان را چند برابر کرده است [۱]. انتشار و تجمع این گازهای گلخانه‌ای در جو زمین، موجب پدید آمدن یکی از مهم‌ترین چالش‌های جهان امروز یعنی گرمایش جهانی شده است [۲ و ۳]. اگر چه گاز طبیعی متان (CH<sub>4</sub>) کاربردهای وسیعی در زمینه‌های مختلفی مانند تولید

مختلف از  $210^{\circ}\text{C}$  الی  $300^{\circ}\text{C}$  به انجام رسید و بهترین پاسخ حسگر در دمای عملگری  $220^{\circ}\text{C}$  حاصل شد. همچنین حسگر در غلظت های گاز متان کمتر از  $200\text{ ppm}$ ، پاسخ های کوچک داشته و بهترین پاسخ حسگر در غلظت گاز  $1000\text{ ppm}$  با مقدار  $(R_{\text{air}}/R_{\text{gas}})=2/4$  حاصل شده است. همچنین ژو و همکاران [۱۹] به بررسی خصوصیات حسگری گاز متان در نانو فیبرهای ZnO سنتز شده به روش هیدروترمال پرداختند. ایشان نشان دادند که نانو ساختار ZnO در حجم  $0/2$  درصد حجمی گاز متان و دمای عملگری  $275^{\circ}\text{C}$ ، مقدار پاسخ  $100$  و زمان-های پاسخ و باز احیایی حدود  $40$  ثانیه دارد.

مطالعه پژوهش های پیشین و صورت پذیرفته روی حسگری گاز متان، نشان می دهد که حسگرهای تولید و مطالعه شده، خصوصیات ضعیف حسگری مانند پاسخ کم یا زمان پاسخ طولانی داشته و توانایی شناسایی گاز متان را در دمای عملگری بالا ( $> 100^{\circ}\text{C}$ ) دارند. از آنجایی که حسگری گاز پدیده ای سطحی است که در اثر برخورد مولکول های گاز هدف با عناصر سطحی حسگر و ایجاد علامات الکتریکی ناشی از این واکنش به وجود می آید، راهکار عملی برای بهبود خصوصیات حسگری گاز متان، افزایش نسبت سطح به حجم در فیلم حساس حسگری همراه با ریخت جدید سطحی و بلورینه شده در آن است. بنابراین در تحقیق حاضر تصمیم داریم ابتدا نانو میله های ZnO را به روش ارزان قیمت هیدروترمال سنتز کرده و در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  کلسینه کنیم. سپس لایه حسگر حالت جامد گاز را با لایه نشانی ماده تولیدی بر روی بستر اپکسی گلس با الکترودهای دندان شانه ای مسی تولید کنیم و در نهایت از آن برای حسگری گاز متان در شرایط محیطی و دمای اتاق استفاده کنیم.

## ۲. مواد و روش تحقیق

برای سنتز نانو ساختار ZnO، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) و هیدرواکسید سدیم (NaOH) با نسبت مولی یکسان در  $30$  میلی لیتر آب مقطر و تحت چرخش حل شدند (محلول  $30$  گرم از  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در  $30$  میلی لیتر آب مقطر و

محیطی و تغییرات آب و هوایی نامتوازن در سطح منطقه و جهان می شود [۲ و ۵]. بنابراین تشخیص و کنترل گاز متان در شرایط محیطی توسط یک حسگر مطمئن با خصوصیات حسگری بهبود یافته مانند پاسخ، زمان های پاسخ و زمان باز احیایی، برای حفظ سلامت انسان و محیط زیست مهم و ضروری است. تاکنون تلاش های فراوانی برای تشخیص و کنترل نشت گاز متان با استفاده از حسگرهای حالت جامد تولید شده به روش های مختلف و نیز با مواد گوناگون صورت پذیرفته که اکسیدهای فلزی نیمه رسانا، مانند  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{WO}_3$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{In}_2\text{O}_3$  با دارا بودن خصوصیات منحصر به فردی مانند فرایند ساخت ساده، پایداری ترمودینامیکی، پاسخ سریع و زمان پاسخ و باز احیایی کوتاه به حضور گاز، مورد توجه هستند [۴ و ۶]. یکی از این اکسیدهای فلزی نیمه رسانا، اکسید روی نوع n (n-type) است. ZnO با گاف انرژی  $3/37\text{ eV}$  و انرژی اکسایشی  $60\text{ MeV}$  در دمای اتاق، عموماً در ساختار شش گوشه و وورتزیت بلورینه می شود و به دلایل پایداری شیمیایی، فیزیکی، ترمودینامیکی و اپتیکی مناسب، غیر سمی بودن و واکنش پذیری با گازهای متفاوت در زمینه های مختلفی مانند اپتوالکترونیک [۷ و ۸]، پیزوالکترونیک [۷، ۹ و ۱۰]، دستگاه های نشر میدانی [۱۱]، سلول های خورشیدی [۸-۱۰]، آشکارسازهای نوری [۷، ۸، ۱۰ و ۱۲] و حسگرهای گازی [۴ و ۱۳-۱۷] استفاده شده است. در این زمینه نتایج تحقیقات باقری و همکاران [۱۸] نشان داده که نانو ساختار Gallia-ZnO در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  دارای پاسخ  $41/5$  درصد به حضور  $10\text{ ppm}$  گاز متان است. همچنین هو و همکاران [۲] خصوصیات ساختاری و حسگری گاز متان نانو ساختار ZnO آلاینده با کبالت را مورد مطالعه قرار داده اند. نتایج ایشان نشان داده که نانو ساختار ZnO آلاینده با کبالت در دمای عملگری  $140^{\circ}\text{C}$  دارای پاسخ  $3/5$  درصد، زمان پاسخ  $19$  ثانیه و زمان باز احیایی  $27$  ثانیه به  $100\text{ ppm}$  گاز متان است. یانگ و همکاران [۱۵] ساختار گل شکل ZnO را با روش هیدروترمال سنتز کرده و حسگر مقاومتی تولید شده از فیلم نازک آن را برای تشخیص گاز متان استفاده کردند. حسگری گاز متان توسط ایشان در دماهای عملگری

شرکت فیلیپس با تابش آند مس (Cu-Ka) و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم، (ب) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIR۳ با بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰۰ برابر و ولتاژ کار ۱۵ kV و (ج) طیف‌سنجی جذب و واجذب نیتروژن سطحی (BET) انجام پذیرفته است.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. خصوصیت‌یابی نانو ساختار اکسید روی

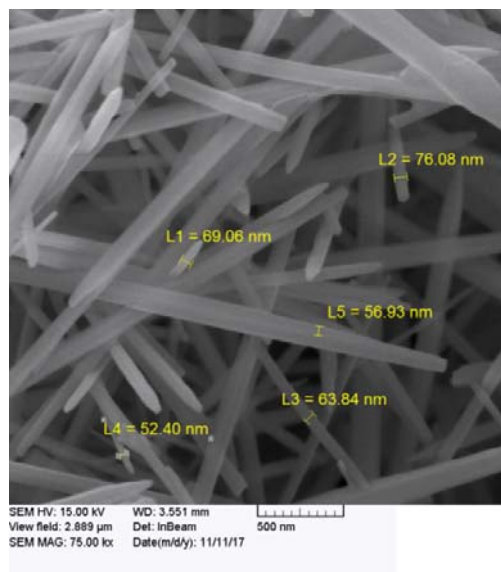
الگوی پراش پرتو ایکس نمونه و در محدوده ۱۵ تا ۸۰ درجه در شکل ۱ نشان داده شده است. مطابق این طیف، نمونه ZnO سنتز و کلسینه شده، خالص و بلورینه است و شدت بیشینه‌ای در حدود زاویه ۳۶ درجه دارد که مربوط به دسته صفحات (۱۰۱) از ZnO است. سایر قله‌های موجود نیز مربوط به دسته صفحات ZnO هستند و نشان دهنده بلورینگی ماده در ساختار وورتزیت شش گوشه هستند [۱۵، ۲۰ و ۲۱]. محاسبه کسر c/a (نسبت پارامترهای شبکه در ماده سنتز شده) عاملی تعیین کننده برای شناسایی شکل گرفتن ساختار وورتزیت شش گوشه در ZnO است. مقدار نظری کسر c/a در یک ZnO طبیعی با ساختار وورتزیت شش گوشه ۱/۶۳ گزارش شده است [۲۱-۲۳]. پارامترهای شبکه a و c و مربوط به دسته صفحات (۱۰۰) و (۰۰۲) در طیف XRD به ترتیب مقادیر ۳/۲۵۶ و ۵/۲۰۸ آنگستروم اندازه‌گیری شدند و کسر c/a در نمونه سنتز شده مقدار ۱/۶۰ به دست آمد. این مقدار مطابقت خوبی با مقدار تئوری ارائه شده برای ساختار وورتزیت شش گوشه ZnO دارد. همچنین اندازه میانگین بلورک‌ها در نمونه با استفاده از رابطه شرر [۱۱] حدود ۲۶ نانومتر به دست آمده است.

شکل ۲ تصویر FESEM از سطح حسگر تولید شده با نانو ساختارهای ZnO را نشان می‌دهد. مطابق این تصویر، سطح فیلم ZnO دارای ریخت میله‌ای شکل و یک بعدی با قطرهای یکنواخت بین ۵۰ الی ۹۰ نانومتر و طول‌های ۲ الی ۳ میکرومتر هستند که توزیع تصادفی دارند. مطابق این شکل سطح فیلم حسگری خلل و فرج فراوان دارد که برای نفوذ گاز و حسگری آن مناسب است.

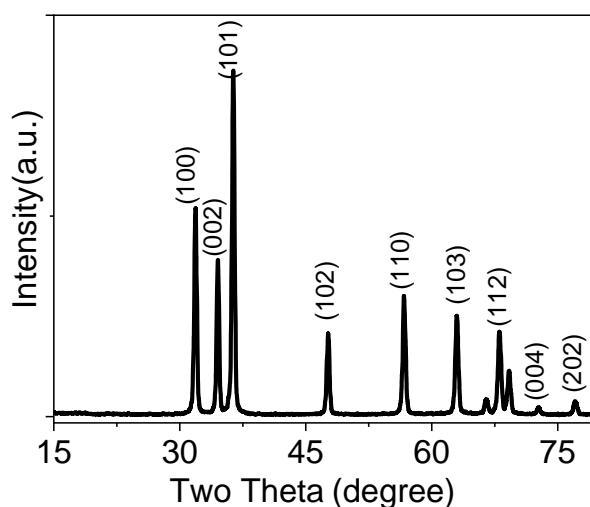
تحت چرخش حل شد (محلول ۲). محلول ۱ به تدریج و تحت چرخش سریع به محلول ۲ اضافه شد. محلول نهایی به مدت ۳ ساعت تحت چرخش سریع قرار گرفت. سپس محصول به دست آمده به دستگاه منتقل و مهر و موم شد و تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت قرار گرفت. پس از گذشت حدود نیم شبانه‌روز و خنک شدن اتوکلاو تا دمای اتاق، محصول از دستگاه خارج شد. رسوب تولید شده چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شد و به مدت یک شبانه‌روز در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و پودر سفید رنگ ZnO به دست آمد. پودر سفید رنگ حاضر در دمای ۶۰۰°C در کوره با شیب دمایی ۵°C/min به مدت دو ساعت کلسینه شد.

برای ساخت حسگر از بستر اپکسی گلس با الکترودهای مسی دندان‌شانه‌ای استفاده شده است. طرح در مساحت کل ۲×۲ سانتی‌متر مربع ایجاد شد که فاصله بین شانه‌های ۰/۴ میلی‌متر با ضخامت خطوط الکتروده مس ۰/۴ میلی‌متر داشته است. به منظور آماده‌سازی بستر، آن را چندین مرتبه با محلول آب و صابون و نیز محلول استن/ اتانول شسته و به دقت خشک شد. در ادامه، یک گرم از پودر ZnO در هفت میلی‌لیتر آب مقطر و تحت چرخش سریع به مدت دو ساعت قرار گرفت و سپس ترکیب حاصل تحت فرایند فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه فراوری شد (محلول ۳). برای تولید محلول یک درصد وزنی پلی‌وینیل‌الکل، یک گرم از آن در ۹۹ میلی‌لیتر آب مقطر و تحت چرخش سریع حل شد (محلول ۴). سه میلی‌لیتر از محلول ۴ به تدریج و تحت چرخش به محلول ۳ اضافه شد و محصول حاصل به مدت سه ساعت در دمای اتاق تحت چرخش سریع قرار گرفت. نتیجه با استفاده از روش پوشش‌دهی چرخشی (با چرخش ۵۰ دور بر دقیقه) بر روی بستر حسگر لایه نشانی شد. حسگر تولیدی در اجاق تحت خلأ با دمای ۱۴۰°C به دقت خشک شد تا ماده پلی‌وینیل‌الکل تبخیر شود و فیلم نانو ساختار ZnO با حمایت شبکه پلی‌وینیل‌الکل بر روی بستر تشکیل شود.

مشخصه‌یابی و تعیین ساختار نمونه تولید شده با استفاده از (الف) دستگاه پراش پرتو X (XRD) مدل PW-۱۷۳۰ ساخت



شکل ۲. تصویر FESEM از فیلم نازک ZnO کلسینه شده.



شکل ۱. طیف XRD پودر کلسینه شده ZnO

مدت زمان لازم برای رسیدن به ۹۰ درصد از حداکثر تغییر مقاومت حسگر وقتی در معرض گاز قرار می‌گیرد و زمان بازحیایی ( $t_{recovery}$ )، مدت زمان لازم برای رسیدن به ۹۰ درصد تغییر مقاومت از مقدار مقاومت حسگر در حضور گاز و پس از ورود هوای پاک تعریف می‌شود [۶، ۱۷ و ۲۴]. طرحواره‌ای از دستگاه تست حسگر استفاده شده در این تحقیق در شکل ۳ نمایش داده شده است.

شکل ۴، نمودار تکرارپذیر پاسخ حسگر در غلظت‌های مختلف گاز متان، رطوبت‌های متفاوت ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درصد و دمای عملگری ۲۷°C را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۴، پس از این که حسگر در مجاورت ۳۷٪ درصد حجمی گاز متان و رطوبت نسبی ۹۰ درصد قرار گرفت، پاسخ آن افزایش یافته و پس از مدت زمانی به بیشینه مقدار خود رسیده و ثابت شده است. پس از خروج گاز، پاسخ حسگر و در فاصله زمانی معینی کاهش یافته و نهایتاً به حدود مقدار اولیه خود و قبل از تزریق گاز برگشت کرده است. اگرچه با کاهش رطوبت نسبی از ۹۰ درصد به ۷۰، ۵۰ و ۳۰ درصد، روند ذکر شده تکرار شده ولی بیشینه مقدار پاسخ حسگر افزایش یافته است. رویداد فوق در درصد حجمی‌های ۷۵٪ و ۱۵٪ نیز تکرار شده است و کمترین مقدار پاسخ در رطوبت نسبی ۹۰ درصد و بیشترین

طیف‌سنجی BET که بر اساس جذب و واجذب نیتروژن روی سطح نمونه کار می‌کند، می‌تواند اطلاعاتی مانند مقدار تخلخل سطحی نمونه و میزان ناحیه جذب سطحی را بدهد. نتایج طیف‌سنجی BET نشان داده که سطح حسگر ZnO مخصوص  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  با اندازه متوسط حفره ۸ نانومتر دارد.

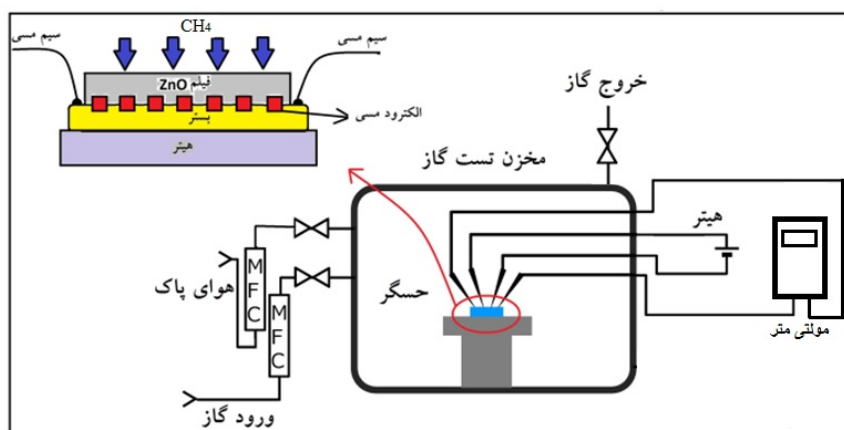
### ۲.۳. بررسی حسگری گاز متان

حسگری گاز متان در حسگرهای گازی حالت جامد با تغییر خصوصیات الکتریکی فیلم مانند جریان یا مقاومت و به دلیل اثر و برهم‌کنش مولکول‌های گاز با لایه سطحی حسگر صورت می‌پذیرد.

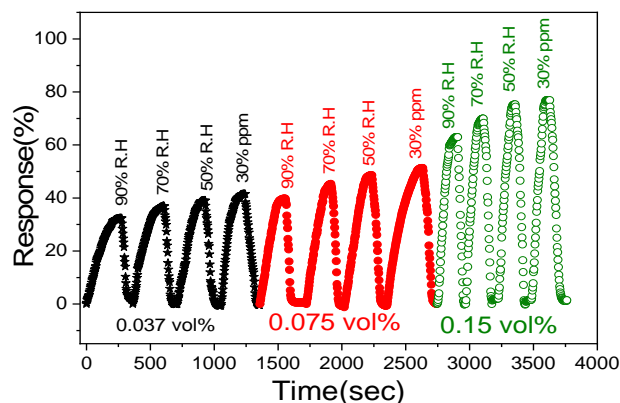
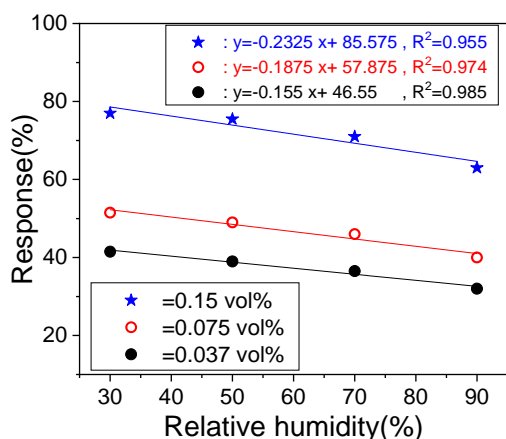
مقدار پاسخ یک حسگر به نرخ واکنش مولکول‌های گاز و اجزای سطحی حسگر، نوع گاز، ریخت و تخلخل سطحی، نوع ماده حسگری و دمای عملگری بستگی دارد [۲۴ و ۲۵]. مقدار پاسخ برای گازهای احیا کننده مانند متان به صورت زیر تعریف می‌شود [۵، ۱۷ و ۲۵]:

$$Response(\%) = \frac{(R_{air} - R_{gas})}{R_{air}} \times 100, \quad (1)$$

که در این رابطه  $R_{air}$  مقاومت حسگر در هوای پاک و  $R_{gas}$  مقاومت حسگر در حضور گاز است. زمان پاسخ ( $t_{response}$ )



شکل ۳. طرح‌واره‌ای از دستگاه تست حسگر.



شکل ۴. نمودار پاسخ بر حسب زمان برای حسگر ZnO وقتی در شکل ۵. نمودار تغییر پاسخ حسگر بر حسب رطوبت‌های نسبی محیط در درصد حجمی‌های مختلف گاز متان. ۷۰، ۵۰، ۳۰، ۹۰ درصد و دمای ۲۷°C قرار گرفته. بهترین برازش خطی نقاط به دست آمده از آزمایش در شکل ترسیم شده‌اند.

دلیل این افزایش در مقدار پاسخ آن است که با افزایش حجم گاز، تعداد بیشتری از مولکول‌های گاز برای برخورد با عناصر سطحی حسگر و واکنش آن وجود دارند. همچنین در هر حجم گاز، با افزایش رطوبت نسبی از ۳۰ به ۹۰ درصد مقدار پاسخ کاهش می‌یابد و ظاهراً کاهش مقدار پاسخ با افزایش رطوبت در هر حجم گاز رابطه‌ای خطی دارد. اشغال بیشتر عناصر سطحی و واکنش دهنده حسگر با مولکول‌های آب موجود در محیط تست و در رطوبت نسبی‌های بالاتر دلیل این کاهش است که خود واکنش عناصر سطحی حسگر با مولکول‌های گاز را محدود می‌سازد. مطابق شکل ۵ کمترین (بیشترین) مقدار پاسخ

مقدار پاسخ در رطوبت نسبی ۳۰ درصد و در هر حجم مشخص گاز به دست آمده است. مطابق نتایج شکل ۴، مقادیر پاسخ، زمان پاسخ و زمان باز احیای حسگر در حجم‌های مختلف گاز متان و رطوبت‌های نسبی متفاوت در جدول ۱ آمده است. شکل ۵، نمودار پاسخ بر حسب تغییر رطوبت نسبی محیط، در درصد حجمی‌های مختلف گاز متان را نشان می‌دهد. خط‌های بهترین برازش خطی نقاط حاصل شده از آزمایش در هر حجم گاز نیز ترسیم شده‌اند. مطابق شکل ۵ با افزایش حجم گاز از ۰/۳۷ به ۰/۱۵ و در هر رطوبت نسبی، مقدار پاسخ حسگر افزایش می‌یابد.

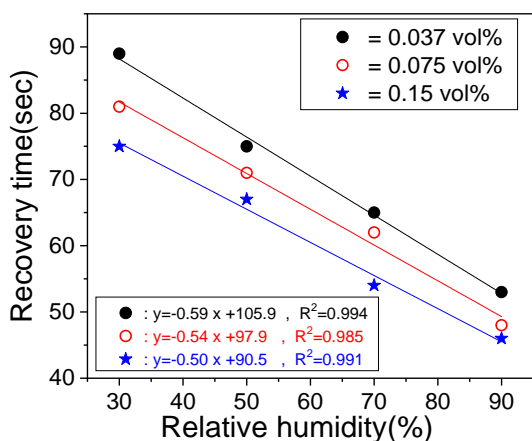
جدول ۱. زمان پاسخ، زمان باز احیایی و پاسخ حسگر در درصد حجمی‌های مختلف گاز متان و رطوبت نسبی متفاوت در دمای محیطی.

حجم گاز (%)	رطوبت نسبی (%)	پاسخ (%)	زمان پاسخ (ثانیه)	زمان باز احیایی (ثانیه)
۰/۰۳۷	۹۰	۳۲/۲	۲۳۰	۵۳
	۷۰	۳۶/۳	۲۱۳	۶۴/۸
	۵۰	۳۹/۰	۱۸۹	۷۵/۶
	۳۰	۴۱/۵	۱۵۱/۲	۸۹/۱
۰/۰۷۵	۹۰	۳۹/۸	۲۱۰	۴۸/۶
	۷۰	۴۵/۸	۱۸۰	۶۲/۱
	۵۰	۴۸/۹	۱۵۴	۷۱
	۳۰	۵۱/۳	۱۱۷	۸۱
۰/۱۵	۹۰	۶۳	۱۲۴	۴۵/۹
	۷۰	۷۰/۷	۱۱۰	۵۴
	۵۰	۷۵/۵	۱۰۳/۳	۶۷/۵
	۳۰	۷۷/۱	۹۵/۴	۷۵/۶

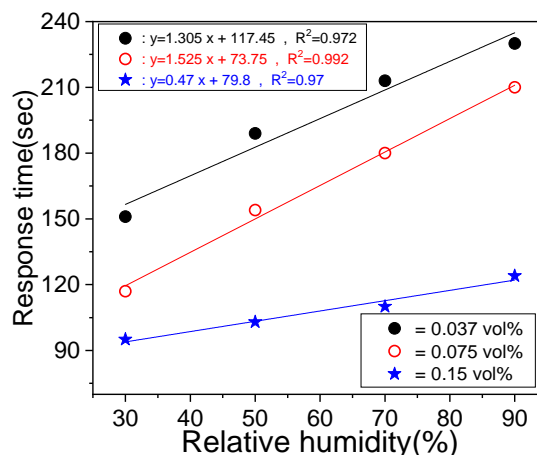
زمان پاسخ حسگر کاهش یابد. کمترین زمان پاسخ ۹۵ ثانیه در حجم گاز ۰/۱۵ درصد حجمی و رطوبت نسبی ۳۰ درصد حاصل شده است.

با توجه به نتایج حاصل شده از نمودار شکل ۴، نمودار تغییر زمان باز احیایی بر حسب رطوبت‌های نسبی متفاوت و در درصد حجمی‌های ۰/۰۳۷، ۰/۰۷۵ و ۰/۱۵ از گاز متان، در شکل ۷ رسم شده است. مطابق نمودار شکل ۷، با افزایش رطوبت نسبی از ۳۰ درصد به ۹۰ درصد و در هر یک از درصد حجمی‌های گاز، زمان باز احیایی حسگر کاهش می‌یابد. با بررسی نمودار شکل‌های ۵ و ۷، احتمالاً دلیل کاهش زمان باز احیایی آن است که با افزایش رطوبت، تعداد کمتری مولکول گاز برای واکنش با حسگر وجود دارد که خود موجب کاهش مقدار پاسخ حسگر و نیز زمان کوتاه‌تر باز احیایی پس از ورود هوای پاک و خروج گاز می‌شود. همچنین با افزایش حجم گاز، زمان باز احیایی در رطوبت‌های نسبی یکسان کاهش یافته است. کمترین (بیشترین) زمان باز احیایی به ترتیب در رطوبت نسبی ۹۰ درصد (۳۰ درصد) و حجم گاز ۰/۱۵ (۰/۰۳۷) درصد

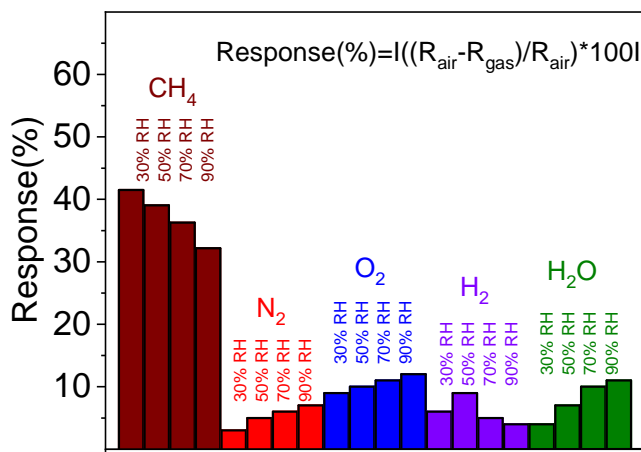
مربوط به درصد حجمی ۰/۰۳۷ (۰/۱۵) گاز و رطوبت نسبی ۹۰ (۳۰) درصد بوده است. نمودار تغییر زمان پاسخ بر حسب رطوبت‌های نسبی محیط در درصد حجمی‌های مختلف گاز متان، در شکل ۶ نشان داده شده است و خط‌های بهترین برازش خطی نقاط در هر حجم گاز نیز رسم شده‌اند. همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش رطوبت نسبی از ۳۰ درصد به ۹۰ درصد و در هر حجم گاز، زمان پاسخ حسگر افزایش می‌یابد و ظاهراً رابطه‌ای خطی بین افزایش زمان پاسخ حسگر با افزایش رطوبت نسبی در هر حجم گاز متان وجود دارد. همچنین با افزایش حجم گاز در هر رطوبت نسبی، زمان پاسخ شدیداً کاهش می‌یابد و این کاهش در درصد حجمی گاز بالاتر، بیشتر است. دلیل کاهش زمان پاسخ در حجم بالای گاز آن است که با افزایش حجم گاز، تعداد بیشتری از مولکول‌های گاز برای برخورد با عناصر سطحی حسگر و واکنش با آن وجود دارد که خود موجب افزایش بیشتر واکنش بین مولکول‌های گاز و عناصر سطحی حسگر است. به علاوه افزایش واکنش بین مولکول‌های گاز و عناصر سطحی حسگر موجب می‌شود که



شکل ۷. نمودار تغییر زمان باز احیایی بر حسب رطوبت‌های نسبی در درصد حجمی‌های مختلف گاز متان. خط‌های بهترین برازش خطی نقاط به دست آمده از آزمایش در شکل ترسیم شده‌اند.



شکل ۶. نمودار تغییر زمان پاسخ بر حسب رطوبت‌های نسبی محیط در درصد حجمی‌های مختلف گاز متان. خط‌های بهترین برازش خطی نقاط حاصل شده از آزمایش در شکل ترسیم شده‌اند.



شکل ۸. نمودار پاسخ حسگر به ۰/۳۷ درصد حجمی از گازهای مختلف در رطوبت نسبی ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درصد و دمای اتاق.

#### ۴. سازوکار حسگری

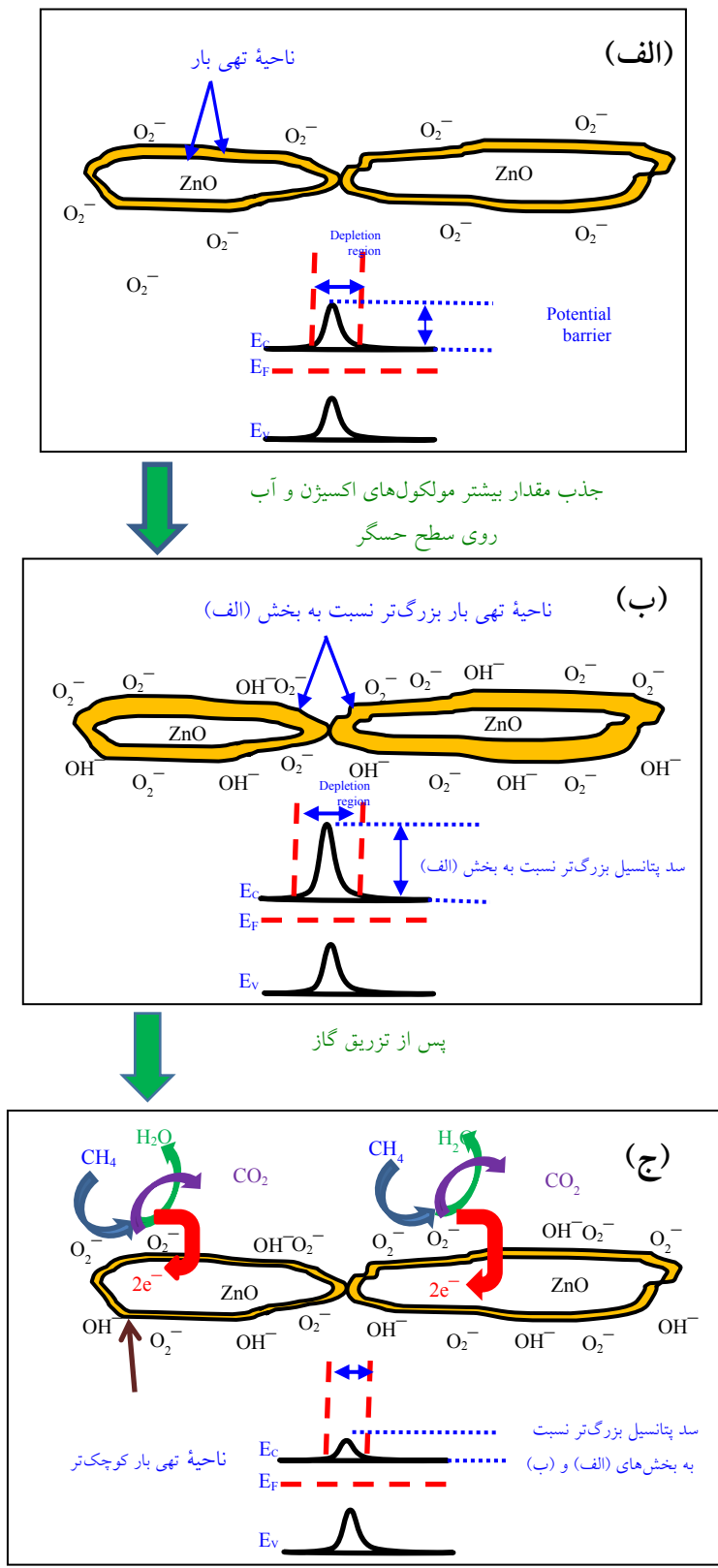
هنگامی که نانو میله‌های کلسینه شده ZnO در معرض هوای پاک قرار می‌گیرند، مولکول‌های اکسیژن به دلیل الکترون‌گاتیوی قوی روی سطح ماده جذب می‌شوند. این مولکول‌های جذب سطحی شده در دماهای محیطی، یون‌های O<sub>۲</sub><sup>-</sup> سطحی را مطابق معادلات (۲) و (۳) ایجاد می‌کنند [۴، ۱۷، ۱۹ و ۲۵].



در ادامه این یون‌های منفی بار اکسیژن به وجود آمده، الکترون‌ها را از تراز رسانش ZnO جذب کرده و ناحیه‌ای تهی بار روی

حجمی به دست آمده است.

از آنجایی که انتخاب‌پذیری حسگر در استفاده کاربردی و عملیاتی از آن اهمیت دارد، نمودار شکل ۸ مقدار تغییر پاسخ حسگر وقتی در معرض ۰/۳۷ درصد حجمی از گازهای CH<sub>۴</sub>، N<sub>۲</sub>، O<sub>۲</sub>، H<sub>۲</sub> و H<sub>۲</sub>O قرار گرفت، را نشان می‌دهد. مطابق این شکل مقدار پاسخ حسگر به گاز متان بیشتر از سایر گازها در هر رطوبت محیطی بوده، بنابراین حسگر تولیدی به طور متمایزی می‌تواند برای تشخیص گاز متان در درصد حجمی‌های کم مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۹. (الف) طرحواره‌ای از ایجاد سد پتانسیل و ناحیه تهی بار در نانو ساختارهای ZnO وقتی در معرض هوای پاک قرار می‌گیرد. (ب) اثر رطوبت محیطی بر ایجاد ناحیه تهی بار عمیق‌تر و ایجاد سد پتانسیل عریض‌تر بین دانه‌ای وابسته به آن و (ج) طرح‌واره‌ای از اثر مولکول‌های گاز متان بر عناصر سطحی حسگر و کاهش ناحیه تهی بار و نیز سد پتانسیل بین دانه‌ای در حسگر [۴، ۱۷، ۱۹ و ۲۵].



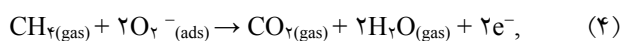
مولکول‌های گاز متان کاهش یافته که خود دلیل کاهش پاسخ و افزایش زمان پاسخ است. همچنین با افزایش رطوبت و کاهش پاسخ، میزان واکنش مولکول‌های گاز با عناصر سطحی حسگر کاهش یافته که خود موجب بازاحیایی سریع‌تر پس از ورود هوای پاک می‌شود.

### ۵. نتیجه‌گیری

نانو میله‌های ZnO با استفاده از روش هیدروترمال سنتز و در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  کلسینه شدند. نتایج خصوصیت‌یابی ساختاری و ریخت‌شناسی نمونه نشان داده، نانو میله‌های یکنواخت و بلورینه ZnO در فاز وورتزیت شش‌گوشی و با ضخامت‌های حدود  $50$  الی  $90$  نانومتر و طول‌های حدود  $2$  الی  $3$  میکرومتر تولید شده است. نتایج حسگری گاز متان در شرایط محیطی و توسط حسگر تولید شده با نانو میله‌های ZnO نشان می‌دهد که با افزایش رطوبت، مقدار پاسخ حسگر کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش رطوبت مقدار زمان پاسخ افزایش یافته و زمان بازاحیایی آن کاهش می‌یابد. تا آنجا که می‌دانیم اکثر حسگرهای گاز متان تولید شده در آزمایشگاه و یا صنعت، دمای عملگری بالا ( $>140^{\circ}\text{C}$ ) دارد، ولی اساس تحقیق حاضر حسگری گاز متان در شرایط محیطی (دمای اتاق و رطوبت‌های نسبی متفاوت) با استفاده از نانو ساختارهای میله‌ای ZnO تولید شده مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج به دست آمده نشان از بهبود خصوصیات حسگری گاز در دمای اتاق توسط آنها شده است.

سطح دانه‌ها، نانو میله‌ها و نیز مرزهای بین دانه‌ای در ماده ایجاد می‌کنند که خود موجب افزایش سدپتانسیل بین آنها و نیز افزایش مقاومت لایه حسگری می‌شود (شکل ۹. الف) [۱۹] و [۲۵]. همزمان با فرایند ذکر شده، مولکول‌های آب موجود در محیط نیز از طریق جذب فیزیکی با این یون‌های منفی بار واکنش داده و موجب اشغال آنها می‌شوند که با افزایش رطوبت محیطی مقدار این واکنش بیشتر می‌شود (شکل ۹. ب) [۱۷] و [۲۵]. نتیجه سازوکار ذکر شده، ایجاد ناحیه تهی بار بر روی سطح لایه حسگری به همراه افزایش سد پتانسیل بین دانه‌ای است.

مطابق طرحواره شکل ۹. ج، وقتی حسگر شامل نانو سیم‌های ZnO در معرض گاز متان قرار می‌گیرد، مولکول‌های گاز با اکسیژن‌های جذب سطحی شده مطابق معادله (۴) واکنش می‌دهند [۱۹] و [۲۵].



این واکنش ضمن ایجاد محصولات جانبی مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$ ، موجب آزاد شدن الکترون‌های جذب سطحی شده می‌شود. در ادامه، این الکترون‌ها به تراز رسانش ZnO باز می‌گردند و نتیجه این واکنش، کاهش ناحیه تهی بار و سد پتانسیل بین دانه‌ای است که خود موجب تراورد بیشتر حامل‌های بار سطحی و کاهش مقاومت حسگر می‌شود [۴، ۱۷، ۱۹ و ۲۵].

مطابق با نتایج شکل ۴، ظاهراً با افزایش رطوبت و واکنش بیشتر مولکول‌های آب با یون‌های اکسیژن جذب سطحی شده حسگر، عوامل واکنش‌پذیر سطحی حسگر برای برهم‌کنش با

### مراجع

1. W Lu, D Ding, Q Xue, Y Du, Y Xiong, J Zhang, X Pan, and W. Xing, *Sensors and Actuators B* **254** (2018) 393.
2. J Hu, F Gao, Zh Zhao, Sh Sang, P Li, W Zhang, X Zhau, and Y. Chen, *Applied Surface Science* **363** (2016) 181.
3. P Mitra and A K Mukhopadhyay, *technical sciences* **55** (2007) 281.
4. T Chen, Sh Chang, F Hung, Sh Chang, Zh Hu, and K. Chen, *Sensors* **13** (2013) 3941.
5. H Moon, S Kim, and W Choi, *Transactions on electrical and electronic materials* **2** (2012) 106.
6. L Wang, Y Kang, X Liu, Sh Zhang, W Huang and Sh Wang, *Sensors and Actuators B* **162** (2012) 237.
7. Y Xia, J Wang, L Xu, X Li, and S Huang, *Sensors and Actuators B* **304** (2020) 127334.
8. C Zhou, R Hu, Y Liu, M Huo, L Li, and J Yu, *Organic Electronics* **83** (2020) 105753.
9. R Irandoost and S Amiri, *Optik* **202** (2020) 163598.
10. R Singh, R B Choudhary, and R Kandulna, *Materials Science in Semiconductor Processing* **103** (2019) 104623.
11. F A Hezam, O Nur, and M A Mustafa, *Colloids and Surfaces A*. **592** (2020) 124586.

18. M Bagheri, A Khodadadi, A Mahjoub, and Y Mortazavi, *Sensors and Actuators B* **223** (2016) 576.
19. Q Zhou, W Chen, L Xu, and Sh Peng, *Sensors* **13** (2013) 6171.
20. N Hamedani, A Mahjoub, A Khodadadi, and Y Mortazavi, *Sensors and Actuators B* **156** (2011) 737.
21. R Ferro, *Sensors and Actuators B* **143** (2009) 99.
22. E Junior, F Nobre, G Sousa, L Cavalcante, M Santos, F Souza, and J Matos, *RSC Advances* **7** (2017) 24263.
23. S S Kulkarni, S S Mahavidyalaya, and M D Shirsat, *International Journal of Advanced Research in Physical Science* **2** (2015) 14.
24. M Ram, O Yavuz, V Lahsangah, and M Aldissi, *Sensors and Actuators B* **106** (2005) 750.
25. P Shankar and J Rayappan, *science Jet* **4** (2015) 126.
12. K S Hemalatha, K Rukmani, N Suriyamurthy, and B M Nagabhushana, *Materials Research Bulletin* **51** (2014) 438.
۱۳. س صفا، م اصغری، س مختاری و ر راد، مجله پژوهش فیزیک ایران ۱۷، ۴ (۱۳۹۶) ۵۶۱.
13. S Safa, M Asghari, S Mokhtari, and R Rad, *Iran. J. Phys. Res.* **17**, 4 (2017) 561.
14. A Nimbalkar and M Patil, *Physica B* **527** (2017) 7.
15. Y Yang, X Wang, G Yi, H Li, C Shi, G Sun, and Z Zhang, *Materials Letters* **254** (2019) 242.
16. B Zhang, Y Wang, X Meng, Z Zhang, and S Mu, *Materials Chemistry and Physics* **250** (2020) 123027.
17. V S Bhati, M Hojamberdiev, and M Kumar, *Energy Reports* **6**, 4 (2020) 46.