

## بررسی تغییر حساسیت حسگر $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ به اتانول در اثر دوپه شدن تیتانیا با فلزهای واسطه

سوسن صمدی<sup>۱\*</sup>، قاسم اسعدی کردشولی<sup>۲</sup>، سیدامیرعباس ذکریا<sup>۳</sup> و سیده بهاره ذکریا<sup>۴</sup>

۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- مربی گروه فیزیک، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- کارشناس ارشد باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- کارشناس ارشد گروه کامپیوتر، دانشکده مهندسی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۶، بازنگری: اسفند ۱۳۹۶، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۷

**چکیده:** نانوذره‌های هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  به‌عنوان حسگرهای ترکیب‌های فرار شناخته شده‌اند. ویژگی‌های حسگری این نانوذره‌ها با تقویت با استفاده از عناصر متفاوت تغییر می‌کند. در این پژوهش، پوسته تیتانیایی نانوذره‌های هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت‌های مولی متفاوت  $\text{Zr(IV)}$  و  $\text{V(V)}$  دوپه شد. وجود عناصر سربیم، تیتانیم، زیرکونیم و وانادیم با EDS تأیید شد. شکل‌گیری نانوذره‌های دی‌اکسیدسربیم و تیتانیای تقویت‌شده با FESEM تأیید شد. برای نمایش شکل‌گیری ساختار هسته/پوسته HRTEM مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های حسگری نانوذره‌های هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  ساخته شده در حضور متانول، اتانول و ۲-پروپانول به‌طور کامل مورد بررسی قرار گرفت. در مقایسه با نانوذره‌های هسته/پوسته خالص  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ، حسگرهای ساخته شده از  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  تقویت‌شده با وانادیم ۲٪ در دامی اتاق افزایش قابل توجهی نشان داد. رفتار حساسیت حسگر به‌عنوان تابعی از غلظت ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) خطی، زمان‌های پاسخ و بازیابی آن تا حد مناسبی پایین بودند. سازوکار پاسخ‌دهی حسگر بر مبنای ناحیه تهی بررسی شد. به‌طور خلاصه، براساس اندازه‌گیری‌های کمی و کیفی نتایج نشان می‌دهند که  $\text{CeO}_2/\text{V}_{2\%}-\text{TiO}_2$  مناسب‌ترین حسگر برای اتانول است.

**واژه‌های کلیدی:** حسگر، سریا/تیتانیا، هسته/پوسته، زیرکونیم، وانادیم

### مقدمه

صنایع متفاوت به‌کارگرفته می‌شود. مصرف بیش از حد اتانول اثرات نامطلوبی بر سلامتی انسان دارد. از جمله عوارض حاد آن: تهوع، استفراغ، افسردگی، تنگی نفس و عوارض مزمن آن: سیروز کبدی، تأثیر در سلسله اعصاب مرکزی و حافظه

رشد صنعت و پیامدهای اجتناب‌ناپذیر آن مانند افزایش گازهای آلوده‌کننده محیط‌زیست، اثرات مضر بر سلامت انسان داشته است. اتانول نیز از آلاینده‌های مهمی است که در

به هسته یا پوسته برای افزایش حساسیت حسگر استفاده کرده باشند، مشاهده نشد. بنابراین، در پژوهش حاضر، نانوذره‌های پوسته تیتانیا در ساختار  $CeO_2/TiO_2$  با درصدهای مولی متفاوت از یون  $Zr(IV)$  یا  $V(V)$  تقویت و به‌عنوان حسگر بخار اتانول به‌کار گرفته شد. مقدار پاسخ‌دهی حسگرهای گازی ساخته‌شده به اتانول نسبت به مقدار یون تقویت‌شده بررسی و بهینه‌سازی شد.

### بخش تجربی

مؤد

تتراایزوپروپوکساید تیتانیم (TTIP) به‌عنوان پیش‌ماده تیتانیا، نیتریک اسید (کاتالیست)،  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  به‌عنوان منبع سریم، آب مقطر به‌عنوان عامل آب‌کافت،  $NaOH$ ،  $ZrCl_4$  و  $VCl_3$  به‌ترتیب به‌عنوان منبع زیرکونیم و وانادیم به‌کار گرفته شده‌اند. تمام مواد شیمیایی از شرکت مرک تهیه و بدون نیاز به خالص‌سازی دوباره بودند.

روش آزمایش

آماده‌سازی نانوذره‌ها  $CeO_2$

بر پایه روش چن و همکارانش [۱۹] نانوذره‌های  $CeO_2$  با روش آب‌گرمایی آماده‌سازی شد. در این روش، ۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۴ مولار  $Ce(NO_3)_2$  به‌صورت قطره‌قطره به مقدار مشخصی از محلول تازه تهیه‌شده سود، تحت هم‌زدن شدید افزوده شد. پس از آن، مخلوط به ظرف تفلونی با ظرفیت ۷۰ میلی‌لیتر منتقل و در یک اتوکلاو فولادی ضدزنگ قرار داده شد. درنهایت، اتوکلاو در کوره الکتریکی با سامانه کنترل دما و تحت عملیات گرمایی در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. سپس، اتوکلاو به آرامی تا دمای اتاق سرد شد. رسوب به‌دست آمده با آب مقطر و اتانول مطلق چندین مرتبه شسته و خشک شد.

بلندمدت است. از آنجا که اتانول به‌سرعت تبخیر شده و از طریق دستگاه تنفسی یا تماس مستقیم با پوست قابل جذب است، شناسایی و اندازه‌گیری کمی آن بسیار اهمیت دارد [۱]. برای تشخیص اتانول روش‌های متفاوتی مانند سوانگاری گاز/مایع [۲ و ۳]، الکتروشیمی [۴]، نوری [۵]، انکسارسنجی [۶]، پتانسیل‌سنجی [۷] و طیف‌سنجی [۸] پیشنهاد شده است. با این حال، این روش‌ها نه تنها قابل حمل نیستند بلکه به تجهیزات گران‌قیمت نیاز دارند. از این رو، در چند دهه اخیر، توجه پژوهشگران به ساخت و توسعه حسگرهای گاز با عملکرد بالا جلب شده است [۹]. در میان حسگرهای متفاوت گاز، نیم‌رساناهای اکسید فلزی به‌طور گسترده‌ای بررسی و برای تشخیص انواع متفاوت گازهای خطرناک و سمی به‌کار گرفته شده‌اند زیرا مزایایی مانند سازوکار پاسخ‌دهی ساده، هزینه تولید پایین، پایداری مناسب گرمایی و شیمیایی و ساخت آسان دارند [۱۰ و ۱۱]. تلاش‌های متفاوتی برای افزایش حساسیت حسگرهای بر پایه نانوذره‌های اکسید فلزی به صورت ساختار غیریکنواخت هسته/پوسته، انجام شده است [۱۲ تا ۱۶]. حسگرهای متفاوتی به راین اساس مانند  $ZnO/SnO_2$  [۱۷]،  $Co_3O_4/TiO_2$  [۱۸]،  $CeO_2/TiO_2$  [۱۹] و  $SnO_2/\alpha-Fe_2O_3$  [۲۰] ساخته شده‌اند. ویژگی بی‌مانندی از این اجزا، براساس مدل لایه بار فضایی مشاهده شده است [۲۱]. در چنین ساختاری، رابط غیریکنواختی در مرز اتصال هسته/پوسته شکل می‌گیرد که همان مقاومت حسگر است. در حضور هوا یا گاز هدف، تغییر چشمگیر سد انرژی ایجاد شده در مرز غیریکنواختی هسته و پوسته، تغییرات مقاومت زیاد حسگر را به همراه دارد. با توجه به نقش مهم ترازهای انرژی، به‌ویژه در مرز پیوند، انتظار می‌رود دوپه شدن با فلزهای مناسب به پوسته، به دلیل ایجاد نقص در بلور، تغییرهای بیشتر مقاومت را سبب شده و با اثر هم‌افزایی بر حساسیت، عملکرد حسگر را بهبود بخشند.

در بررسی‌های انجام‌شده، موردی که از تقویت یون فلزها

1. Doping

Cambridge-s360 به دست آمد. ریخت‌شناسی نمونه‌های تهیه‌شده با استفاده از FESEM مدل Hitachi S4160 ساخت ژاپن و دستگاه HRTEM مدل CM30 Philips مورد بررسی قرار گرفت.

#### حسگر گاز

ساختار حسگر و محفظه آزمایش در شکل ۱-الف نشان داده شده است. نانوساختارهای هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ،  $\text{CeO}_2/\text{Zr}_{x\%}\text{-TiO}_2$  و  $\text{CeO}_2/\text{V}_{x\%}\text{-TiO}_2$  به صورت جداگانه، با اتانول مطلق مخلوط و به صورت خمیر بر سطح الکتروود قرار داده شدند. پاسخ حسگرهای گاز نسبت به اتانول در محفظه طراحی شده مجهز به یک ثبت‌کننده داده<sup>۲</sup> برای اندازه‌گیری تغییرهای رسانایی حسگر، مورد بررسی قرار گرفت. طرح‌واره اصول اندازه‌گیری الکتریکی پاسخ حسگر در شکل ۱-ب نشان داده شده است. در مدار پتانسیل ثابت ۵V اعمال شده و این در حالی است که ثبت‌کننده داده حساسیت را برحسب تغییرهای مقاومت (هدایت) به صورت تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌کند. ولتاژ اندازه‌گیری شده به صورت  $V_s = \frac{R_a}{R_a + R_g} \times V$  بود که می‌توان آن را به صورت معادله ۱ بازآرایی کرد:

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \frac{V_s}{V - V_s} \quad (1)$$

در این معادله،  $R_a$  نشان‌دهنده مقاومت ثابت و  $R_g$  مقاومت حسگر است که در برابر اتمسفر گاز هدف قرار می‌گیرد. افت ولتاژ ( $V_s$ ) در مقاومت را می‌توان با ثبت‌کننده داده اندازه‌گیری کرد. پاسخ حسگر (S) به گاز هدف به صورتی تعریف شده که در آن  $R_{\text{air}}$  مقاومت حسگر در هوا و  $R_{\text{gas}}$  مقاومت در مخلوط هوا و گاز است  $(S = R_{\text{air}}/R_{\text{gas}})$ . جریان ثابتی از گاز آرگون (۵۰ ml/min) به‌عنوان گاز حامل استفاده شده است.

زمان پاسخ<sup>۴</sup>، زمان مورد نیاز برای مقاومت حسگر برای رسیدن به ۹۰٪ مقاومت اولیه است، هنگامی که در معرض گاز هدف قرار

#### آماده‌سازی محلول‌های سل<sup>۲</sup> $M_{x\%}\text{-TiO}_2$

برای ساخت تیتانیا از روش سل-ژل استفاده شد. در این روش، محلول ۱ شامل اتانول مطلق، نیتریک اسید و آب (با نسبت مولی  $\text{EtOH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  برابر با ۱ : ۰/۲ : ۰/۰۴) تهیه شد. برای ساخت تیتانیای حاوی یون تقویت‌شده، در مراحل متفاوت و مستقل، مقادیر مشخصی از زیرکونیم کلرید و یا وانادیم کلرید به محلول ۱ افزوده تا نسبت یون تقویت‌شده برابر با ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۲ درصد مولی نسبت به تیتانیا شود. محلول ۲ شامل TTIP و اتانول مطلق با نسبت مولی ۱ به ۰/۱۳ تهیه و محلول ۱ قطره‌قطره به محلول ۲ تحت هم‌زدن شدید به مدت ۱ ساعت افزوده شد تا محلول‌های کلوئیدی  $\text{V}_{x\%}\text{-TiO}_2$  و  $\text{Zr}_{x\%}\text{-TiO}_2$  به دست آیند.

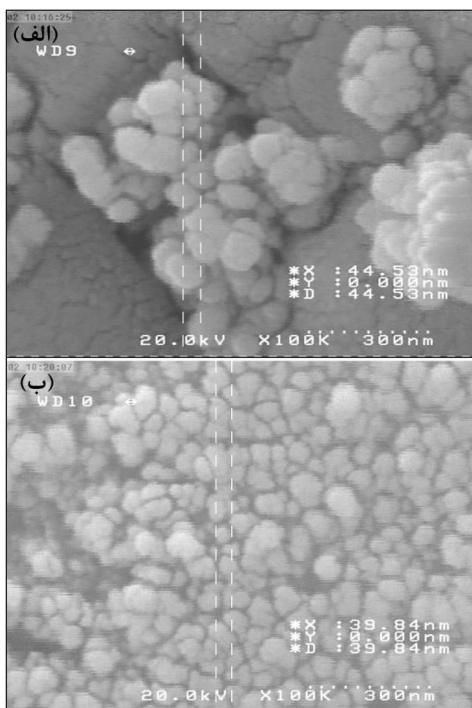
#### آماده‌سازی نانوذره‌های $\text{CeO}_2/M_{x\%}\text{-TiO}_2$

۰/۰۷۵ نانوذره‌های  $\text{CeO}_2$  در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تحت هم‌زدن شدید از هم باز و پراکنده شد. سپس، محلول‌های سل  $\text{Zr}_{x\%}\text{-TiO}_2$  و  $\text{V}_{x\%}\text{-TiO}_2$  تهیه‌شده در مرحله پیش را که به صورت امولسیون کدر بودند، به صورت جداگانه، در مدت ۱/۵ ساعت در دمای  $29 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد به هم افزوده و به مدت ۳ ساعت در همان دما مخلوط و در دمای اتاق به مدت ۲/۵ ساعت قرار گرفتند. رسوب‌های به‌دست آمده با دستگاه گریزانه از محلول جدا و چندین بار با آب مقطر و اتانول مطلق شسته شدند. به‌منظور تبدیل فاز بی‌ریخت<sup>۲</sup> به حالت بلورین، نانوذره‌های هسته/پوسته به‌دست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن گازهای  $\text{Ar}/\text{H}_2$  و پس از آن ۲ ساعت در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر گرمادهی شدند.

نمونه‌های به‌دست‌آمده با پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه D4-ENDEAVOR با تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) در گستره  $2\theta$  از ۱۰ تا ۷۰° با سرعت اسکن  $4^\circ/\text{min}$  شناسایی شدند. تجزیه عنصری EDS با

1. Sol 2. Amorphous 3. Data logger 4. Response time

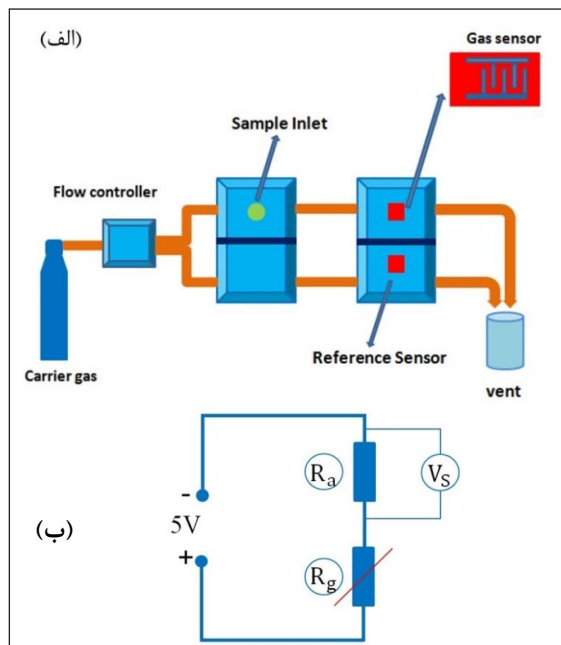
کلوخه شدن و تجمع ذره‌ها در آن بسیار کمتر مشاهده می‌شود. میانگین اندازه  $CeO_2/TiO_2$  برابر ۵۸ به دست آمد. با توجه به رشد بلورها در عملیات گرمایی، برخلاف انتظار، اندازه نانوذره‌های سریا از حالت هسته/پوسته آن بزرگ‌تر است. این مورد را می‌توان از یک طرف به کلوخه شدن و تجمع نانوذره‌های سریا نسبت داد که تشخیص ذره‌ها و ابعاد آن‌ها و در نتیجه محاسبه میانگین اندازه نانوذره‌ها را با مشکل مواجه می‌سازد و از طرف دیگر، ناشی از تغییر فاز بلوری تیتانیا طی عملیات گرمایی دانست [۲۳].



شکل ۲ تصاویر FESEM نانوذره‌های (الف)  $CeO_2$  و (ب)  $CeO_2/TiO_2$

شکل ۳ تصاویر FESEM نانوذره‌های  $CeO_2/Zr_{x\%}-TiO_2$  را نشان می‌دهد. به‌طور کامل مشخص است که درصد مولی Zr (IV) بر اندازه ذره‌ها و مقدار پراکندگی اندازه ذره‌ها و یکنواختی آن‌ها تأثیر گذار بوده است. کلوخه شدن و تجمع ذره‌ها، کم‌وبیش، در تمام موارد مشاهده می‌شود. بهترین شرایط در هنگامی است که درصد مولی Zr (IV) برابر با ۱ است، زیرا گستره پراکندگی اندازه ذره‌ها کم و فاصله بین ذره‌ها به گونه‌ای است که به نظر می‌رسد، بخارهای نمونه

می‌گیرد. زمانی که در آن حساسیت بالاتر از ۹۰٪ مقدار اشباع باقی می‌ماند، به‌عنوان زمان استراحت در نظر گرفته می‌شود. همچنین، زمانی که حسگر از ۹۰٪ حالت اشباع پس از خارج کردن گاز هدف تغییراتی را نشان می‌دهد به‌عنوان زمان بازیابی<sup>۱</sup> تعریف شده است [۲۲].



شکل ۱ (الف) طرح‌واره سامانه سنش و (ب) مدار الکتریکی اندازه‌گیری حسگر گاز

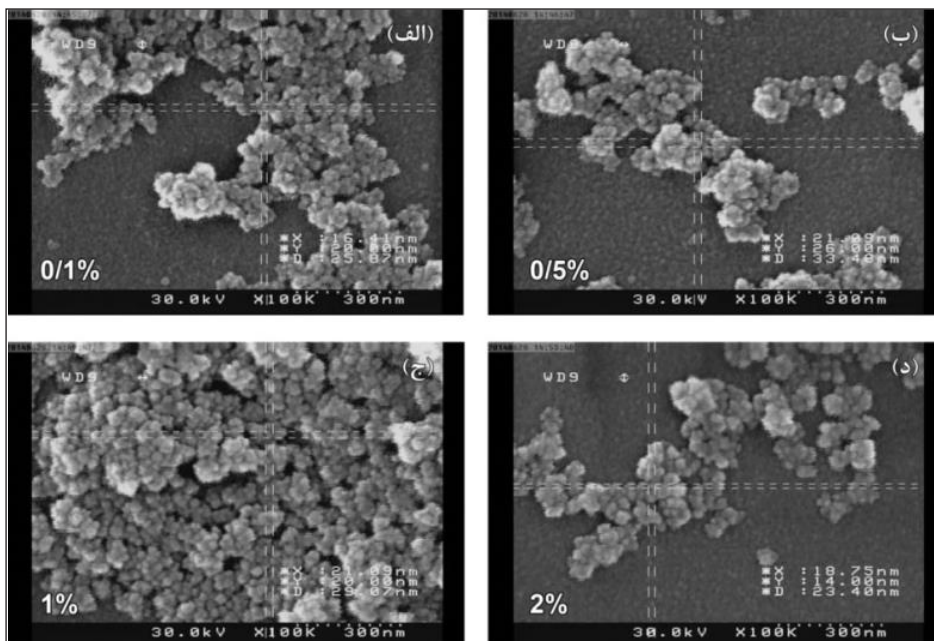
### نتیجه‌ها و بحث

بررسی ریزساختار نانوذره‌های هسته/پوسته  $CeO_2/TiO_2$  ریخت‌شناسی نانوذره‌های هسته/پوسته آماده‌شده با FESEM و HRTEM بررسی شد. شکل ۲-الف و ۲-ب به ترتیب تصاویر FESEM نانوذره‌های  $CeO_2$  و  $CeO_2/TiO_2$  را نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشخص است تمامی ذره‌های تشکیل شده در ابعاد نانو بوده ولی کلوخه شدن و تجمع ذره‌ها در نانوذره‌های سریا به‌طور نسبی زیاد است و میانگین اندازه نانوذره‌های تشکیل شده سریا برابر با ۶۵ محاسبه شد. نانوذره‌های هسته/پوسته به‌صورت یکنواخت‌تر تشکیل شده و گستره پراکندگی اندازه ذره‌ها به‌طور تقریبی کم و

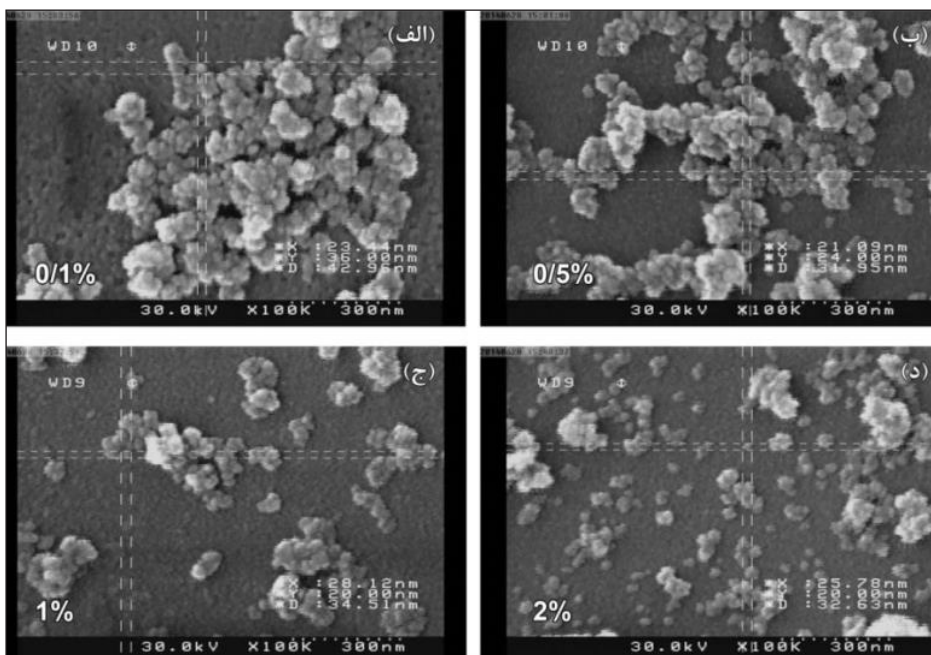
1. Recovery time

مقدار پراکندگی ابعاد ذره‌ها و یکنواختی آن‌ها تأثیرگذار بوده و بهترین حالت هنگامی مشاهده می‌شود که درصد مولی (IV) V برابر با ۲٪ است.

راحت‌تر جذب سطحی شوند. شکل ۴ تصاویر FESEM نانوذره‌های  $\text{CeO}_2/\text{V}_{x\%}-\text{TiO}_2$  را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این نمونه‌ها نیز درصد مولی (IV) V بر اندازه ذره‌ها،

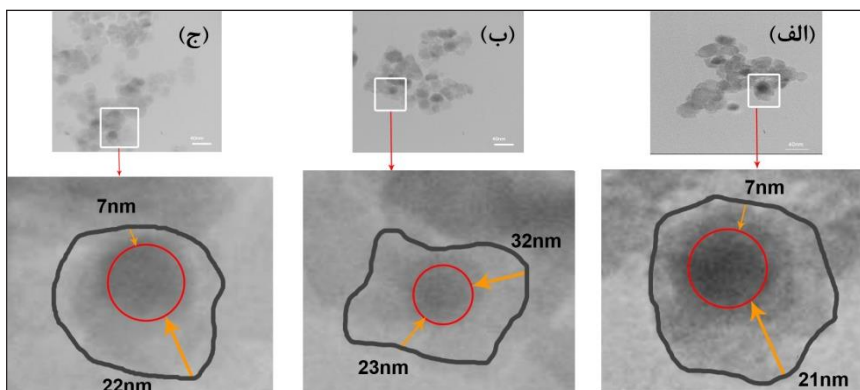


شکل ۳ تصاویر FESEM نانوذره‌های  $\text{CeO}_2/\text{Zr}_{x\%}-\text{TiO}_2$  (X برابر با ۰٫۱ (الف)، ۰٫۵ (ب)، ۱ (ج)، و ۲ (د))



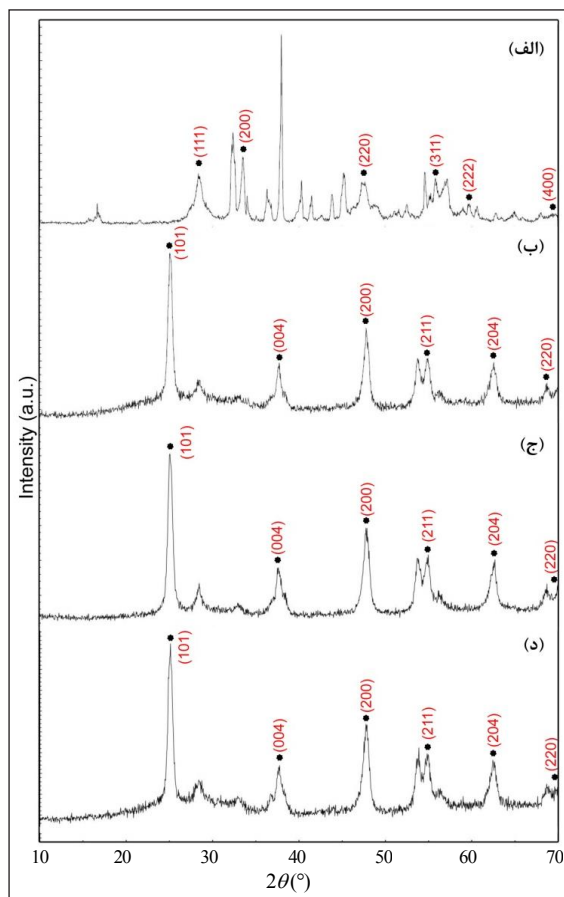
شکل ۴ تصاویر FESEM نانوذره‌های  $\text{CeO}_2/\text{V}_{x\%}-\text{TiO}_2$  (X برابر با ۰٫۱ (الف)، ۰٫۵ (ب)، ۱ (ج)، و ۲ (د))





شکل ۵ تصاویر HRTEM نانوذره‌های  $CeO_2/TiO_2$  (الف)،  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$  (ب) و  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  (ج)

پیک تیتانیا را نسبت به حالت بدون یون، نشان نمی‌دهد. این نتیجه می‌تواند به دلیل به کارگیری مقدار بسیار کم یون تقویت‌شده، باشد.

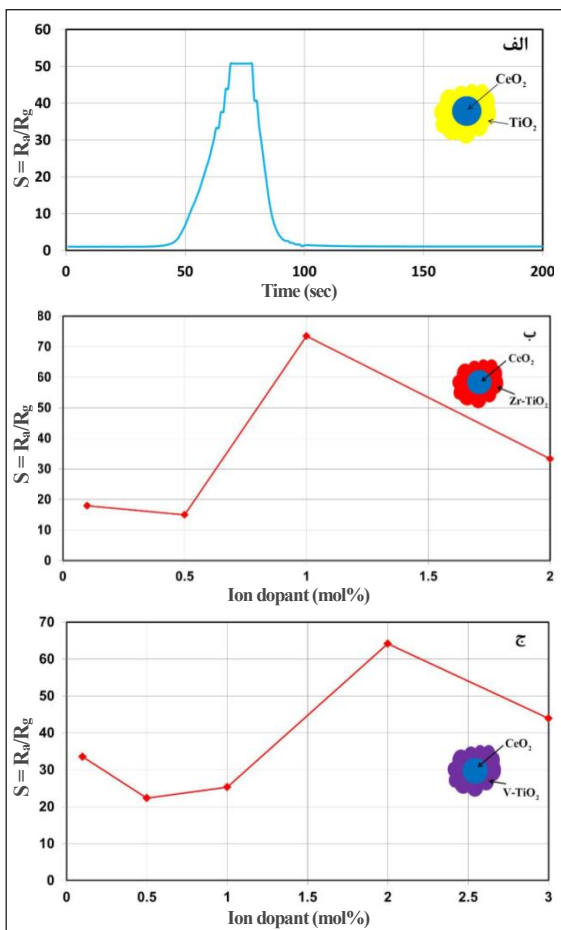


شکل ۶ الگوی XRD نانوذره‌های  $CeO_2$  (الف)، نانوذره‌های  $CeO_2/TiO_2$  (ب)، نانوذره‌های  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$  (ج) و نانوذره‌های  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  (د)

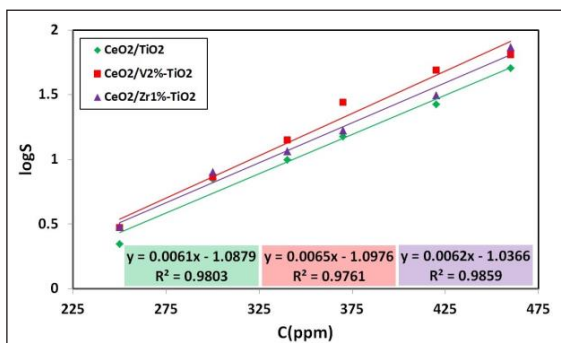
شکل ۵ تصاویر HRTEM نمونه‌های  $CeO_2/TiO_2$  تمام شکل‌ها تشکیل ساختار هسته/پوسته به طور کامل مشخص است. با توجه به ابعاد نانوذره‌ها، بدیهی است که کنترل شرایط ساخت نانوذره‌ها به طور دقیق بسیار مشکل است و تفاوت ضخامت و غیریکنواخت بودن پوسته نیز می‌تواند به همین علت باشد.

الگوی XRD ساختار بلوری نانوذره‌های  $CeO_2/TiO_2$ ،  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$  و  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  به ترتیب در شکل ۶ نشان داده شده است. در شکل ۶-الف، پیک‌های مشاهده شده در  $2\theta$  برابر با  $28.195^\circ$  -  $33.774^\circ$  -  $47.75^\circ$  -  $57.04^\circ$  -  $59.52^\circ$  و  $69.4^\circ$  درجه مرتبط با  $CeO_2$  بوده و برپایه نمایه میلر به ترتیب به صفحه‌های بلوری  $(101)$ ،  $(200)$ ،  $(211)$ ،  $(220)$ ،  $(311)$  و  $(400)$  نسبت داده می‌شوند. این الگو با فاز مکعبی خالص داده‌های استاندارد سریا (ساختار فلوریت، JCPDS No.: 34-0349) همخوانی دارد. تمام پیک‌های شاخص سریا در سه الگوی دیگر (حالت هسته/پوسته) نیز با شدت کمتر، مشاهده می‌شود که نشان دهنده تشکیل سریا به فرم بلوری بوده و پیک مشاهده شده در  $2\theta$  برابر با  $25^\circ$  درجه نیز مربوط با فاز بلوری آناتاز تیتانیا است. کاهش شدت پیک‌های مرتبط با سریا در ساختار هسته/پوسته را می‌توان با پوشش دهی سریا با لایه نازکی از نانوذره‌های  $TiO_2$  مرتبط دانست.

برپایه شکل‌های ۶-ج و ۶-د، الگوهای XRD پوسته‌های تقویت‌شده با یون‌های زیرکونیم و وانادیم جابه‌جایی یا کاهش شدت



شکل ۷ حساسیت حسگرهای نانوذره‌های  $CeO_2/TiO_2$  (الف)، نانوذره‌های  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$  (ب) و نانوذره‌های  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  (ج) در غلظت ۳۴۰ ppm اتانول



شکل ۸ منحنی لگاریتم حساسیت حسگرهای نانوذره‌های  $CeO_2/TiO_2$ ، نانوذره‌های  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$  و نانوذره‌های  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  در غلظت ۲۵۰-۴۶۰ ppm اتانول

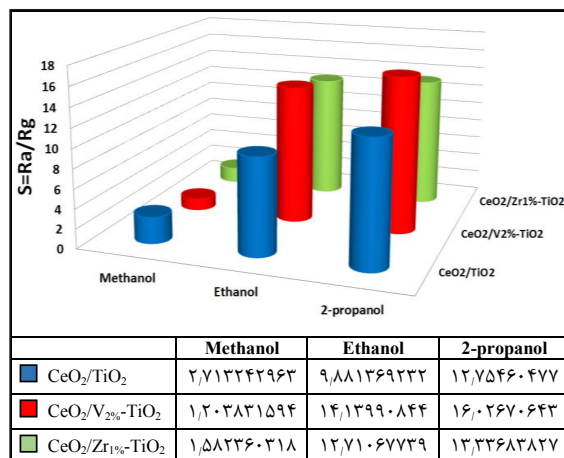
بر پایه نتایج به دست آمده از تجزیه EDS، حسگر هسته/پوسته  $CeO_2/TiO_2$  به طور تقریبی از ۵۱٪ اکسیژن، ۴۶٪ تیتانیوم و ۲٪ سریم، حسگر هسته/پوسته  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$  به طور تقریبی از ۵۲٪ اکسیژن، ۴۳٪ تیتانیوم، ۰٫۹۶٪ زیرکونیوم و ۳٪ سریم و حسگر هسته/پوسته  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  از ۵۲٪ اکسیژن، ۴۴٪ تیتانیوم، ۰٫۶۸٪ وانادیم و ۳٪ سریم تشکیل شده‌اند.

### عملکرد حسگر

حساسیت حسگرهای نانوذره‌های هسته/پوسته  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$ ،  $CeO_2/TiO_2$ ،  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$  برای اتانول در غلظت ۳۴۰ اندازه‌گیری و به ترتیب در شکل ۷-الف، ۷-ب و ۷-ج نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که نه تنها یون  $Zr(IV)$  یا  $V(V)$  در پوسته بر حساسیت حسگر تأثیرگذار بوده و آن را بهبود می‌بخشد، بلکه نوع یون و مقدار آن نیز مؤثر است. به احتمال این یون تغییراتی بر ترازهای انرژی پوسته ایجاد کرده و در نتیجه بر مرز ترازهای پیوند هسته و پوسته نیز تأثیرگذار است. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده مقادیر ۱٪ برای زیرکونیوم و ۲٪ برای وانادیم دارای بیش‌ترین حساسیت نسبت به اتانول هستند.

شکل ۸ تغییرهای لگاریتم حساسیت سه حسگر ساخته شده را در برابر غلظت‌های متفاوت از اتانول نشان می‌دهد. همان‌گونه که از معادله‌های خط و ضرایب همبستگی به دست آمده مشخص است، هر سه حسگر پاسخ خطی مناسبی نسبت به تغییر غلظت از خود نشان می‌دهند ( $R^2$  بالای ۹۷٪). بنابراین، برای اندازه‌گیری کمی اتانول می‌توان از آن‌ها استفاده کرد. مقدار بزرگی ضرایب همبستگی سه حسگر به صورت  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2 > CeO_2/TiO_2 > CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  است، ولی با توجه به حساسیت بالای حسگر  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  و رابطه خطی مناسب لگاریتم حساسیت آن به تغییرهای غلظت اتانول، می‌توان گفت که حسگری مناسب برای کاربردهای عملی در تشخیص و اندازه‌گیری غلظت اتانول است.

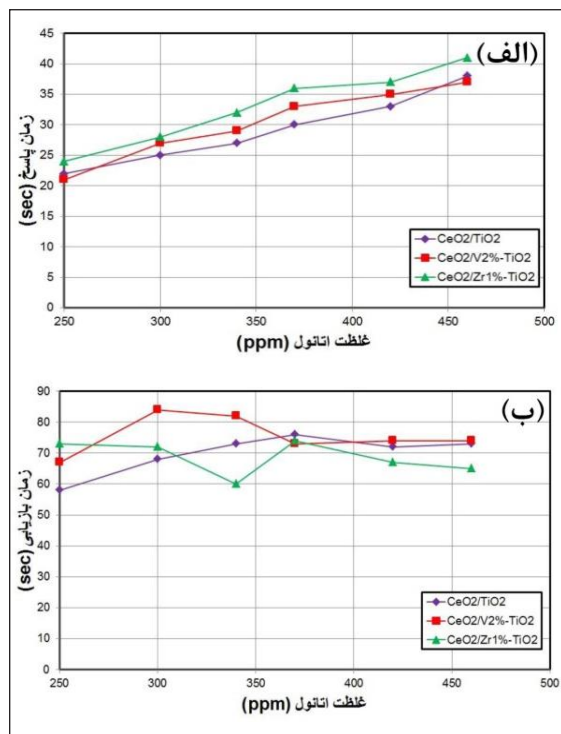
عمل این تفاوت حساسیت بسیار کم است. به احتمال، به دلیل شاخه‌دار بودن ۲-پروپانول و ممانعت فضایی، جذب سطحی آن بر حسگر کمتر انجام شده و حساسیت حسگر نسبت به حالت مورد انتظار کمتر است. همان‌گونه که در تصویر مشاهده می‌شود، در بین حسگرهای ساخته شده، حسگر  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  در اغلب نمونه‌های آزمایش شده، بیشترین حساسیت را از خود نشان داده است.



شکل ۱۰ منحنی پاسخ نانوذره‌های  $CeO_2/TiO_2$ ،  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$  و  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  نسبت به ترکیب‌های آلی فرار در غلظت ۳۴۰ ppm

در جدول ۱، پاسخ نانومواد گزارش شده در مقاله‌ها مبتنی بر  $CeO_2$  و  $TiO_2$  به صورت جداگانه و هسته/پوسته در دماهای ۲۵ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. البته مقایسه مستقیم به دلیل شرایط سنجش متفاوت، غیرممکن است، اما به‌طور کلی می‌توان گفت که بیشتر حسگرها در دمای بالا، حساسیت مناسبی را از خود نشان می‌دهند. زیرا در دمای بالا، رطوبت که حساسیت حسگر را کاهش می‌دهد، تبخیر می‌شود. ایجاد دمای بالا با مصرف انرژی همراه بوده که از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست. بنابراین، حسگری که در دمای محیط حساسیت مناسبی از خود نشان دهد، مطلوب است. در بین موارد طرح شده در جدول ۱، فقط حسگر در دمای محیط قادر به پاسخگویی ولی با حساسیت کم است. حسگر  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  ساخته شده در پژوهش حاضر، نه تنها در دمای محیط کار می‌کند بلکه از حساسیت مناسبی نیز برخوردار است.

شکل ۹-الف زمان پاسخ و ۹-ب زمان بازیابی حسگرهای نانوذره‌های  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$ ،  $CeO_2/TiO_2$  و  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  را در ۲۵۰ تا ۴۶۰ از اتانول نشان می‌دهد. همان‌گونه که در نمودار مشخص است، زمان‌های پاسخ و بازیابی سه حسگر به گاز اتانول در غلظت‌های متفاوت، متفاوت ولی مناسب است.



شکل ۹ زمان‌های پاسخ (الف) و زمان‌های بازیابی (ب) حسگرهای گاز نانوذره‌های  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$ ،  $CeO_2/TiO_2$  و  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  به‌عنوان تابعی از غلظت اتانول در دمای محیط

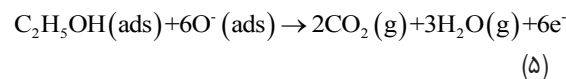
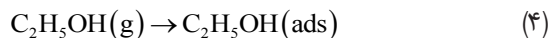
حساسیت متفاوت حسگر نانوذره‌های هسته/پوسته آماده‌سازی شده نسبت به سایر ترکیب‌های آلی فرار در دمای محیط شامل متانول، اتانول و ۲-پروپانول بررسی و در شکل ۱۰ نشان داده شده است. تفاوت پاسخ یک حسگر به ترکیب‌های متفاوت را می‌توان به طول زنجیره کربنی و در نتیجه تعداد الکترون‌های شرکت‌کننده در سازوکار پاسخ‌دهی دانست. بنابراین، انتظار می‌رود که حساسیت حسگر ساخته شده به ۲-پروپانول بیشتر از اتانول باشد، اما در



جدول ۱ مقایسه حسگرهای اتانول ساخته شده از  $\text{CeO}_2$  یا  $\text{TiO}_2$  با حسگر  $\text{CeO}_2/\text{V}_{2\%}-\text{TiO}_2$

مرجع	مقدار پاسخ ( $R_p/R_g$ )	غلظت/ppm	دما/°C	مواد
[۲۴]	۳٫۳	۱۰۰	۳۶۵	چندسازه‌های هیبرید هسته/پوسته $\text{V}_2\text{O}_5@/\text{TiO}_2$
[۲۵]	۵۰٫۶	۵۰۰	۳۲۰	نانوالیاف ناهمگن برس مانند $\text{ZnO}_2-\text{TiO}_2$
[۱۹]	۵٫۴۴	۳۰۰	۳۰۰	نانومیله‌های هسته/پوسته $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$
[۲۶]	۲۱	۵۰۰	۴۵۰	نانولوله‌های $\text{TiO}_2$
[۲۶]	۱۲٫۵	۵۰۰	۴۵۰	نانوذره‌های $\text{TiO}_2$
[۲۷]	۴٫۳۵	۵	دمای اتاق	نانوذره‌های $\text{Ag}@/\text{TiO}_2$
[۲۸]	۵۰	۵۰	۲۵۰	نانوالیاف توخالی $\text{SnO}_2$ تقویت شده با $\text{Ce}$
[۲۹]	۲۰۰	۲۰۰	۳۵۰	نانوالیاف چندسازه متخلخل $\text{SnO}_2-\text{CeO}_2$
کار حاضر	۱۴٫۱۴	۳۴۰	دمای اتاق	نانوذره‌های هسته/پوسته $\text{CeO}_2/\text{V}_{2\%}-\text{TiO}_2$

از سوی دیگر، با توجه به نتایج ارائه شده توسط اسکندریلو و همکارانش [۳۳] جداسازی جفت حفره-الکترون در ساختار نانوجندسازه  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  رخ می‌دهد که در نتیجه منجر به بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  و افزایش تولید رادیکال‌های آزاد می‌شود. افزایش تعداد یون‌های اکسیژن بر سطح حسگر، ارتفاع سد پتانسیل را افزایش داده که منجر به ایجاد مقاومت بالاتر حسگر می‌شود. هنگامی که حسگر در معرض گاز کاهش‌دهنده‌ای مانند اتانول قرار می‌گیرد، اتانول با اکسیژن جذب سطحی شده، واکنش داده و ضمن تولید  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$ ، الکترون‌های به تله افتاده را به ساختار هسته/پوسته باز می‌گرداند (معادلات ۴ و ۵):



انتشار الکترون عرض لایه تخلیه را کاهش داده و در نتیجه مقاومت حسگر کاهش می‌یابد. این کاهش مقاومت همراه با کاهش ارتفاع سد ناهمگن خواهد بود. همچنین، مقاومت مربوط به سد ناهمگن را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۱۹]:

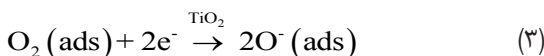
$$R \propto \text{Bexp}\left(\frac{q\Phi}{kT}\right) \quad (۶)$$

بررسی سازوکار پاسخ‌دهی حسگرهای گازی ساخته شده

پاسخ مواد تشکیل‌دهنده حسگر به نمونه‌ای خاص، ممکن است به بسیاری از عوامل مانند حلالیت گاز در مواد، سرعت تجزیه مولکول جذب شده در سطح مواد، غلظت حامل بار مواد، طول دبای در مواد، فعالیت کاتالیستی مواد و انرژی اوربیتالی مولکول گاز بستگی داشته باشد [۳۰]. وجود یون  $\text{Zr}(\text{IV})$  یا  $\text{V}(\text{V})$  در پوسته تیتانیا، سبب نقص در بلور آن شده و فعالیت کاتالیستی آن را افزایش می‌دهد. سازوکار پاسخ‌دهی گاز اتانول را می‌توان بر اساس مدل سطح تخلیه توضیح داد [۳۱]. هنگامی که حسگر نانوذره‌های هسته/پوسته در معرض هوا قرار می‌گیرد، اکسیژن جذب سطحی می‌شود (معادله ۲):



مولکول‌های اکسیژن‌های جذب سطحی شده الکترون‌های  $\text{CeO}_2$  را به دام انداخته و سبب افزایش مقاومت حسگر می‌شوند. با توجه به نقش کاتالیستی به طور کامل شناخته شده  $\text{TiO}_2$  [۳۲]، تیتانیا سبب تفکیک هرچه بیشتر مولکول‌های اکسیژن جذب سطحی شده بر حسگر می‌شود و در نتیجه مقدار مولکول‌های اکسیژن جذب سطحی شده را به شدت افزایش می‌دهد (معادله ۳):



پوسته در اطراف هسته، یکسان نبود. میانگین اندازه تقریبی هسته‌های تشکیل شده حسگرهای نانوذره‌های هسته/پوسته  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  و  $CeO_2/Zr_{1\%}-TiO_2$  به ترتیب برابر با ۱۴، ۲۹ و ۱۵ نانومتر و میانگین ضخامت پوسته، به‌طور تقریب برابر با ۳۵، ۲۹ و ۳۸ نانومتر به‌دست آمد. نتایج تأیید کننده عناصر تشکیل‌دهنده حسگرها و حضور عناصر تقویت‌شده، بود. الگوهای XRD، تشکیل ساختار بلوری سریا و فاز آناتاز تیتانیا را تأیید کرد. از حسگرهای ساخته‌شده برای شناسایی اتانول استفاده شد. نتایج نشان داد که زیرکونیم و وانادیم در تیتانیا، برحساسیت حسگر تأثیرگذار بوده و نوع یون تقویت‌شده و حتی مقدار آن نیز سبب تغییر و بهبود حساسیت حسگر می‌شود. لگاریتم حساسیت تمام حسگرها نسبت به تغییر غلظت اتانول خطی و از ضریب همبستگی بالای ۹۷٪ برخوردار بودند. بیش‌ترین حساسیت برای اتانول مربوط به حسگر  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  بود.

### سپاسگزاری

نویسندگان از زحمات و همکاری بی‌دریغ مسئولان و همکاران مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری در به دست آوردن نتایج پژوهش حاضر، تشکر و قدردانی می‌کنند.

که در آن B ثابت مربوط به دمای محیط، سد ناهمگن، k ثابت بولتزمن و T دمای مطلق است. بنابراین، رسانایی ساختار غیریکنواخت در هوا بسیار پایین است. افزودن یون‌های زیرکونیم و وانادیم سبب تسهیل انتقال الکترون در عرض لایه تخلیه و تغییر بیشتر مقاومت حسگر در عدم حضور و حضور گاز هدف، یا به‌عبارت‌دیگر افزایش حساسیت حسگر می‌شود. نتایج نشان داد که بین حسگرهای ساخته‌شده، حسگر  $CeO_2/V_{2\%}-TiO_2$  به‌طور قابل‌توجهی نسبت به سایر حسگرها به اتانول پاسخ می‌دهد. بنابراین، می‌توان از آن به‌طور اختصاصی برای شناسایی اتانول استفاده کرد.

### نتیجه‌گیری

حسگرهای هسته/پوسته نانوذره‌های  $CeO_2/TiO_2$  و  $CeO_2/M_{x\%}-TiO_2$  ( $M=V(V), Zr(IV)$ ) با روش آب‌گرمایی و سل-ژل تهیه شدند. ساختار حسگرهای ساخته‌شده با روش‌های متفاوت موردبررسی قرار گرفتند. تصاویر FESEM نشان‌دهنده تشکیل نانوذره‌های هسته/پوسته  $CeO_2/TiO_2$  به‌صورت تقریبی یکنواخت و با گستره پراکندگی کم و مناسب بود. تصاویر HRTEM تأیید کننده تشکیل ساختار هسته/پوسته در تمام نمونه‌های ساخته‌شده، بود. البته، به احتمال به دلیل کوچک بودن ابعاد و عدم کنترل دقیق در فرایند تهیه، ضخامت

### مراجع

- [1] Khayatian, A.; Safa, S.; Azimirad, R.; Almasi-Kashi, M.; Akhtarianfar, S.F.; *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 84, 71–78, 2016.
- [2] Villanueva, S.; Vegas, A.; Fernandez-Escudero, J.A.; Iniguez, M.; Rodríguez-Mendez, M.L.; de Saja, J.A.; *Sensors and Actuators B: Chemical* 120, 278–287, 2006.
- [3] Hämmerle, M.; Hilgert, K.; Horn, M.A.; Moos, R.; *Sensors and Actuators B: Chemical* 158, 313–318, 2011.
- [4] Xu, C.X.; Wang, J.P.; Zhou, J.H.; *Sensors and Actuators B: Chemical* 182, 408–415, 2013.
- [5] King, D.; Lyons, W. B.; Flanagan, C.; Lewis, E.; *Sensors and Actuators B: Chemical* 136, 144–153, 2007.
- [6] Wild, R.; Citterio, D.; Spichiger, J.; Spichiger, U.E.; *Journal of Biotechnology* 50, 37–46, 1996.
- [7] Mori, M.; Nishimura, H.; Itagaki, Y.; Sadaoka, Y.; *Sensors and Actuators B: Chemical* 142,

- 141–146, 2009.
- [8] Monosik, R.; Magdolen, P.; Stredansky, M.; Sturdik, E.; Food Chemistry 138, 220–226, 2013.
- [9] Stoychevaa, T.; Annanoucha, F.E.; Gracia, I.; Llobet, E.; Blackman, C.; Correig, X.; Vellejos, S.; Sensors and Actuators B: Chemical 198, 210–218, 2014.
- [10] Korotcenkov, G.; Materials Science and Engineering: B 139, 1–23, 2007.
- [11] Sun, Y.F.; Liu, S.B.; Meng, F.L.; Liu, J.Y.; Jin, Z.; Kong, L.T.; Liu, J.H.; Sensors 12, 2610–2631, 2012.
- [12] Yang, Z.; Guo, L.; Zu, B.; Guo, Y.; Xu, T.; Dou, X.; Advanced Optical Materials 2, 738–745, 2014.
- [13] Li, X.; Li, X.; Chen, N.; Li, X.; Zhang, J.; Yu, J.; Wang, J.; Tang, Z.; Journal of Nanomaterials 2014, 1-7, 2014.
- [14] Choi, S.W.; Katoch, A.; Sun, G.J.; Kim, J.H.; Kim, S.H.; Kim, S.S.; Applied Materials & Interfaces 6, 8281–8287, 2014.
- [15] Katoch, A.; Kim, J.H.; Kim, S.S.; Applied Materials & Interfaces 6, 21494–21499, 2014.
- [16] Katoch, A.; Choi, S.W.; Sun, G.J.; Kim, H.W.; Kim, S.S.; Nanotechnology, 25, 175501, 2014.
- [17] Cai, Y.; Li, X.; Liu, Y.; Du, S.; Cheng, P.; Liu, F.; Shimano, K.; Yamazoe, N.; Lu, G.; crystal Engineering Communication 16, 6135–6140, 2014.
- [18] Wang, L.; Deng, J.; Lou, Z.; Zhang, T.; Journal of Materials Chemistry A 2, 10022–10028, 2014.
- [19] Chen, Y. J.; Xiao, G.; Wang, T. S.; Zhang, F.; Ma, Y.; Gao, P.; Zhu, C. L.; Zhang, E.; Xu, Z.; Li, Q.H.; Sensors and Actuators B: Chemical 156, 867–874, 2011.
- [20] Sun, P.; Zhou, X.; Wang, C.; Shimano, K.; Lu, G.; Yamazoe, N.; Journal of Materials Chemistry A 2, 1302–1308, 2014.
- [21] Li, X.; Wang, C.; Guo, H.; Sun, P.; Liu, F.; Liang, X.; Lu, G.; Applied Materials & Interfaces 7, 17811–17818, 2015.
- [22] Kim, H.; Jin, C.; Park, S.; Lee, C.; Materials Research Bulletin 47, 2708–2712, 2012.
- [23] Tong, H.; Enomoto, N.; Inada, M.; Tanaka, Y.; Hojo, J.; Electrochimica Acta 130, 329–334, 2014.
- [24] Fu, H.; Yanga, X.; An, X.; Fan, W.; Jiang, X.; Yu, A.; Sensors and Actuators B: Chemical 252, 103–115, 2017.
- [25] Deng, J.; Yu, B.; Lou, Z.; Wang, L.; Wang, R.; Zhang, T.; Sensors and Actuators B: Chemical 184, 21–26, 2013.
- [26] Wang, Y.L.; Tan, S.; Wang, J.; Tan, Z.J.; Wu, Q.X.; Jiao, Z.; Wu, M.H.; Chemistry Letters 22, 603–606, 2011.
- [27] Zhu, Z.; Kao, C.T.; Wu, R.J.; Applied Surface Science 320, 348–355, 2014.
- [28] Mohanapriya, P.; Segawa, H.; Watanabe, K.; Watanabe, K.; Samitsu, S.; Natarajan, T. S.; Jaya, N. V.; Ohashi, N.; Sensors and Actuators B: Chemical 188, 872–878, 2013.
- [29] Qin, W.; Xu, L.; Song, J.; Xing, R.; Song, H.; Sensors and Actuators B: Chemical 185, 231–237, 2013.
- [30] Park, S.; Sun, G.J.; Kheel, H.; Lee, W.I.; Lee, S.; Choid, S.B.; Lee, C.; Sensors and Actuators B: Chemical 227, 591–599, 2016.
- [31] Kan, C.; Cai, W.; Li, C.; Zhang, L.; Hofmeister, H.; Journal of Physics D 36, 1609–1614, 2003.
- [32] Costello, B.P.J.D.L.; Sensors and Actuators B: Chemical 134, 945–952, 2008.
- [33] Eskandarloo, H.; Badiei, A.; Behnajady M.A.; Industrial & Engineering Chemistry Research 53, 7847–7855, 2014.

## Transition Metal Ion Effect on Ethanol Sensing of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Core-shell at Room Temperature

Susan Samadi<sup>1,\*</sup>, Ghasem Asadi Cordshooli<sup>2</sup>, Seyed Amirabbas Zakaria<sup>3</sup>, Seyedeh Bahareh Zakaria<sup>4</sup>

1. Assistant prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, College of Basic Science, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Department of Physics, College of Basic Science, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Young Researchers and Elite Clube, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Department of Computer, Faculty of Industrial Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: June 2017, Revised: February 2018, Accepted: April 2018

**Abstract:** CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles are known as volatile compounds sensors. The sensing properties of these nanoparticles changes by doping with different elements. In this work, the titania shell of the CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles was doped by different molar ratios of Zr<sup>4+</sup> and V<sup>5+</sup>. The existences of cerium, titanium, zirconium and vanadium elements were confirmed by energy dispersive spectroscopy (EDS). Formation of ceria and doped titania nanoparticels were approved by field emission scanning electron microscopy (FESEM). High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) used to show the formation of core/shell structure. The sensing properties of prepared CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles were thoroughly investigated in the presence of methanol, ethanol and 2-propanol. Compared with pure CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticle, the 2% vanadium doped CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> exhibits enhanced ethanol sensing properties at room temperature. The sensitivity as a function of volatile organic compounds (VOCs) concentration was linear with suitably short response and recovery times at room temperature. The mechanism of sensor's response was described based on the depletion region. In summary, the results show that CeO<sub>2</sub>/V<sub>2%</sub>-TiO<sub>2</sub> is the most suitable sensor for ethanol, based on the quantitative and qualitative measurement properties.

**Keywords:** Sensor, ceria/titania, core/shell, Zirconium, Vanadium