

بررسی تاثیر افزودنی اکسید سریم و اکسید نیکل به زیر کونیای پایدار شده با ایتریا به عنوان حسگر گازی

زهرا ابوالقاسمی^{۱*}، مرتضی تمیزی فر^۲، کاوه ارزانی^۳، علی نعمتی^۴، ارسیا خانفکر^۵

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۵- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

*abolghasemi.zahra@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۵/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۰۲)

چکیده

لایه‌های ضخیم Ni-YSZ و Ce-YSZ توسط روش چاپ سیلک تهیه شده و حساسیت حسگرهای YSZ نسبت به گاز اتانول در اثر افزودن ۱۰ درصد مول اکسید سریم و ۱/۵ درصد مول اکسید نیکل (استفاده از پیش ماده‌های نیترات سریم و نیترات نیکل) به عنوان دوپنت مورد بررسی قرار گرفته است. با برقراری اتصال الکتریکی به کمک چسب نقره و استفاده از یک هیتر الکتریکی، بخش حساسه الکتریکی ساخته شد. تغییر هدایت الکتریکی در حضور هوا ثبت و سپس حساسیت نمونه‌ها در حضور مقادیر مختلف گاز هدف و هوا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که افزودن سریم نسبت به اکسید نیکل حساسیت بهتری را سبب می‌شود. هم‌چنین دمای کاری پائین‌تر و حساسیت در دمای پائین‌تر از دیگر مزایای استفاده از سریم به عنوان دوپنت است.

واژه‌های کلیدی:

چاپ سیلک، اکسید نیکل، اکسید سریم، گاز اتانول، حسگر

۱- مقدمه

کاهش یابد. در میان روش‌های مختلف استفاده شده برای تشخیص این گازهای مضر، سنسورهای حالت جامد به دلیل اندازه کوچک و سهولت در استفاده، مطلوب می‌باشند. سنسورهای الکتروشیمیایی بر پایه زیر کونیا که برای تشخیص CO ، NO_x و هیدروکربن‌ها مناسب می‌باشند، برای این منظور در

جذب سطحی اکسیژن هدایت مواد نیمه هادی نوع p را به علت افزایش غلظت حفرات افزایش می‌دهد، که حامل‌های اصلی بار می‌باشند. بعلاوه، مقاومت آن‌ها با اعمال گازهای احیایی مانند اتانول افزایش می‌یابد [۱]. به دلیل آلودگی هوا توسط ترکیبات آلی فرار (VOC_s)، غلظت آن‌ها در هوا باید به میزان زیادی

روی یک تکیه گاه کاملاً مسطح نصب و زیرپایه‌ها در زیر شابلون قرار داده می‌شوند. سپس خمیر تهیه شده با استفاده از کاردک پلیمری (اسکویجی) بر روی زیرپایه‌ها چاپ می‌شود. لایه‌های به‌دست آمده از چاپ در دمای اتاق برای ۲۴ ساعت خشک می‌شوند و برای ۲ ساعت در 1270°C در ابتدا تا دمای 150°C با استفاده از سرعت گرمایشی و سرمایشی $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در ادامه تا دمای 1270°C با سرعت گرمایشی و سرمایشی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (به عبارت دیگر به دلیل خشک شدن آهسته لایه‌ها در دمای اتاق، ابتدا سرعت آهسته پخت ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) به منظور خروج آهسته مواد آلی و عدم ایجاد ترک در لایه‌ها حین پخت انتخاب شد و سپس سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در نظر گرفته شده است که در مرحله قبل مواد آلی باقی مانده خارج شده و با افزایش سرعت گرمایش صدمه‌ای به لایه‌ها وارد نمی‌شود). بعد از عملیات حرارتی نمونه‌ها در کوره سرد می‌شوند و سپس برای ساخت حساسه‌های گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

جدول (۱): مشخصات و شماره استاندارد مواد اولیه

ردیف	نام ماده	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
۱	تترا کلرید زیرکونیوم	ZrCl_4	Merck, $\geq 98\%$ ۸۰۸۹۱۳۰
۲	نیترات ایتريم شش آبه	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Korea, $\geq 99/9\%$ ۳۸۸/۰۱
۳	نیترات سریم شش آبه	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck, $\geq 98/5\%$ ۱۰۲۲۷۱۰
۴	نیترات نیکل شش آبه	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck, $99/9\%$ ۱۰۶۷۲۱
۵	اسید سیتريک	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Merck ۸۱۸۷۰۷
۶	اتیلن گلیکل	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	AppliChem A۱۶۴۳
۷	آب دی‌نیزه	H_2O	C۲۳P۰۱۱X
۸	آمونیا	NH_4OH	Merck, $7/25$ ۱۰۵۴۳۲
۹	پلی وینیل الکل (PVA)	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$	Merck ۸۴۳۸۶۶

نظر گرفته می‌شوند. این نوع سنسورهای پتانسیومتریک برای تشخیص ترکیبات آلی فرار (مانند: اسید استیک، متیل اتیل کتون، اتانول، بنزن، تولوئن) در حد ppm در رنج دمایی $400-500$ درجه سانتی گراد به کار می‌روند [۲]. از عوامل مؤثر در افزایش یا کاهش حساسیت می‌توان به افزودن دوپنت، کاهش و یا افزایش اندازه اشاره کرد [۳]. در برخی مطالعات نشان داده شده است که در اثر افزودن Ni به‌عنوان دوپنت به ساختار YSZ، هدایت کاهش یافته است زیرا در طی ساخت در دمای بالا، Ni داخل الکتروولیت YSZ حل می‌شود و هدایت فیلم YSZ را کاهش می‌دهد [۴-۵]. در ساختار Ce-YSZ با افزایش مقدار Ce، هدایت یونی کاهش می‌یابد. طبق معادله ۱ پیش فاکتور نمایی (σ_0) که بازتابی از غلظت حامل‌های بار می‌باشد تقریباً ثابت است به عبارت دیگر، انرژی فعالسازی که منعکس کننده تحرک می‌باشد با مقدار Ce افزایش می‌یابد [۶].

$$\sigma = \sigma_0 / T \exp(-E_a / KT) \quad (1)$$

که σ هدایت، σ_0 ثابت عددی، T دمای مطلق، E_a انرژی فعالسازی و K ثابت بولتزمن است. زیرکونیای پایدار شده بیشترین هدایت یونی را برای انحلال $8/\text{mol}$ ایترا دارا می‌باشد. هدایت یونی به دلیل ایجاد هدایت الکترونیکی توسط افزودن Ce کاهش می‌یابد. در این مقاله لایه‌های Ni-YSZ و Ce-YSZ روی زیرپایه آلومینایی چاپ سیلک شدند و خواص حسگری آنها نسبت به گاز اتانول مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین انرژی فعالسازی از طریق منحنی آرنیوس در رنج دمایی $283-530^{\circ}\text{C}$ محاسبه شده است.

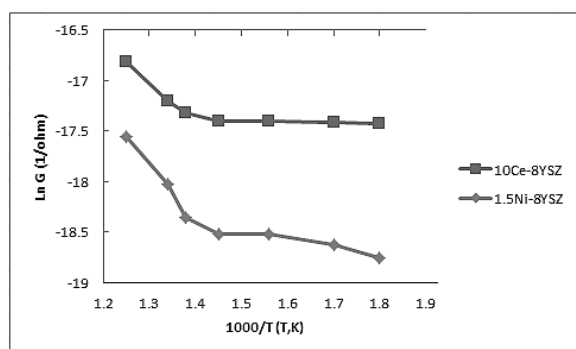
۲- مواد و روش تحقیق

ابتدا پودرهای تهیه شده (مشخصات مواد اولیه در جدول (۱) ذکر شده است) توسط روش پچینی با چسب آلی پلی وینیل الکل ($5\text{wt}/\text{PVA}$) مخلوط می‌شوند و خمیر حاصل شده توسط روش چاپ سیلک روی زیرپایه آلومینایی (Coors Tek) قرار می‌گیرد به این صورت که شابلون با توری پلیمری و سایز مش 325 بر

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رفتار دمایی

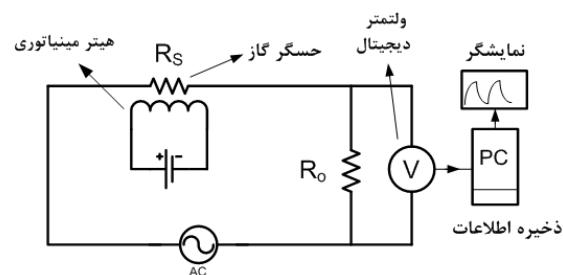
شکل (۲) نشان دهنده تغییرات لگاریتم هدایت الکتریکی بر حسب عکس دمای مطلق به عبارت دیگر وابستگی دمایی سنسورهای Ni-YSZ و Ce-YSZ در هوا می باشد. طبق معادله ۱، انرژی فعالسازی و رسانندگی (هدایت) رابطه عکس با یکدیگر دارند که هر چه ماده انرژی فعالسازی کمتری داشته باشد، هدایت آن بیش تر می شود و رسانندگی نمونه حاوی اکسید سریم به دلیل کم تر بودن انرژی فعالسازی آن (جدول ۲)، بیش تر از نمونه حاوی اکسید نیکل است که منحنی آرنیوس در شکل (۲) گویای این مطلب می باشد.



شکل (۲): منحنی آرنیوس نمونه های حاوی اکسید سریم و اکسید نیکل

همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما، رسانایی افزایش می یابد که از ویژگی های ذاتی نیمه هادی است، زیرا اکسیژن های سطح بر حسب دما به صورت O_2^- ، O^- و O^{2-} از سطح دانه های تشکیل دهنده بلور حسگر جدا می شوند و این فرایند که با انتقال الکترون از باند والانس به اکسیژن جذب شده نیز همراه است، منجر به افزایش در غلظت حفرات و کاهش در مقاومت می شود. به عبارت دیگر با افزایش دما، حاملین بار افزایش می یابند که این عامل سبب کاهش مقاومت لایه می گردد [۱]. در حقیقت منحنی آرنیوس معیاری برای یافتن انرژی فعالسازی هدایت می باشد که انرژی فعالسازی از روی شیب نمودارهای شکل (۲) به دست می آید. انرژی فعالسازی

دستگاه حسگری بر مبنای یک هیتر برای بالا بردن دمای حسگر تا دمای کاری مطلوب به علاوه یک منبع ولتاژ برای سنجش تغییرات مقاومت ساخته شده است. برای ایجاد اتصالات الکتریکی به لایه حساس به گاز، از چسب رسانا بر پایه نقره با تحمل دمایی بالا استفاده می شود. پس از اعمال چسب رسانا، نمونه مدتی در دمای $150^{\circ}C - 120^{\circ}C$ قرار می گیرد تا اتصالات پایدار شوند. اندازه گیری مقاومت نمونه بر حسب دما توسط منحنی آرنیوس به دست می آید. به منظور تعیین مقاومت حسگرها از روش تقسیم ولتاژ استفاده شده است. بدین ترتیب که مطابق شکل (۱)، یک مقاومت ثابت را با حسگر سری کرده و مقدار ۴ ولت ولتاژ متناوب با فرکانس 80Hz به این مجموعه اعمال می شود.



شکل (۱): سامانه استفاده شده برای اندازه گیری مقاومت حسگر

با خواندن افت ولتاژ دو سر مقاومت ثابت، مقدار مقاومت حسگر از رابطه ۲ تعیین می شود:

$$R_s = \left(\frac{V_{in}}{V_0} - 1 \right) R_0 \quad (2)$$

که R_s مقاومت حسگر در هر دما، V_{in} ولتاژ ورودی که روی ۴ ولت تنظیم شده بود، V_0 ولتاژ دو سر مقاومت و R_0 مقاومت ثابت سری با حسگر می باشد. در این تحقیق از بخار اتانول با غلظت $5000 - 100$ ppm به عنوان گاز مورد آزمایش استفاده شده است و تغییرات مقاومت با دما، تعیین دمای کار و هم چنین تغییرات حساسیت بر حسب غلظت گاز مورد بررسی قرار گرفته است.

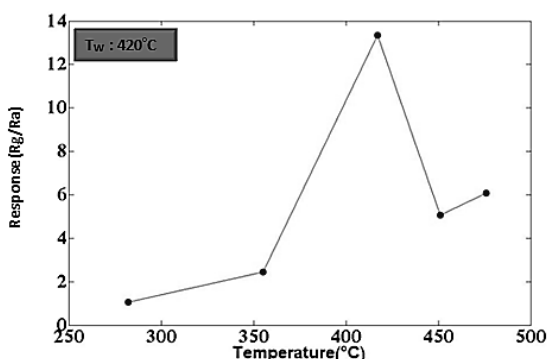
می باشد که در نتیجه حضور دوپنت های مختلف در ساختار بلوری YSZ است. در جدول (۲) انرژی فعالسازی نمونه های حاوی اکسید سریم و اکسید نیکل لیست شده است.

جدول (۲): انرژی فعالسازی حسگرهای ساخته شده

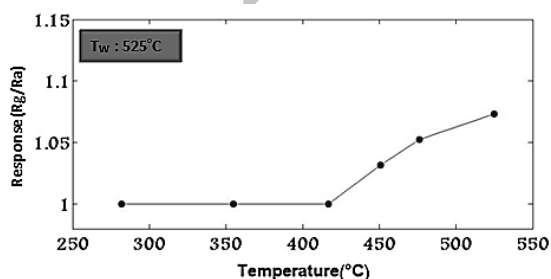
نمونه	۱۰Ce-YSZ	۱/۵Ni-YSZ
انرژی فعالسازی (ev)	۰/۴۱	۱/۸

۳-۲- تغییرات حساسیت بر حسب دما

منحنی حساسیت بر حسب دما در غلظت ثابت ۲۰۰۰ ppm گاز اتانول برای نمونه های ۱۰Ce-YSZ و ۱/۵Ni-YSZ به ترتیب در اشکال ۳ و ۴ نشان داده شده است. دمایی که در آن حسگر بیشترین میزان حساسیت را داراست، از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. این دما به نوع حسگر و گاز هدف بستگی دارد و دمای کار حسگر نامیده می شود.



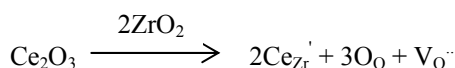
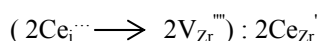
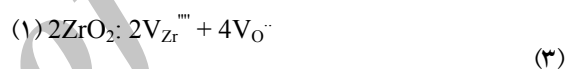
شکل (۳): منحنی تغییرات پاسخ به ۲۰۰۰ ppm گاز اتانول بر حسب دما برای نمونه ۱۰Ce-YSZ (دمای کار حسگر: Tw)



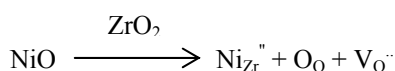
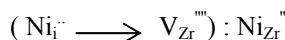
شکل (۴): منحنی تغییرات پاسخ به ۲۰۰۰ ppm گاز اتانول بر حسب دما برای نمونه ۱/۵ Ni-YSZ (دمای کار حسگر: Tw)

بیانگر توانایی بر هم کنش اکسیژن های جذب شیمیایی شده با گاز جذب شده است. با افزودن اکسید نیکل چون انرژی اکتیواسیون افزایش می یابد، نفوذ شبکه کاهش می یابد در حالیکه در اثر افزودن اکسید سریم، بندگپ کاهش می یابد. در نتیجه تراز فرمی به بالاترین سطح نوار ظرفیت نزدیک تر می شود پس اتم های گیرنده به حالت های سطحی تر تبدیل شده و انرژی مورد نیاز جهت یونش آن ها کاهش می یابد و به انرژی فعالسازی کمتری نیاز دارد. با توجه به شکل (۲)، رسانندگی نمونه حاوی اکسید سریم (۱۰Ce-YSZ) بیش تر از نمونه حاوی اکسید نیکل (۱/۵Ni-YSZ) است. عیوب شیمیایی ایجاد شده در اثر افزودن اکسید سریم و اکسید نیکل به ترتیب به صورت روابط ۳ و ۴ است:

دوپنت اکسید سریم:

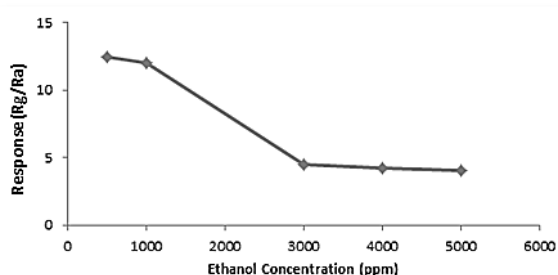


دوپنت اکسید نیکل:

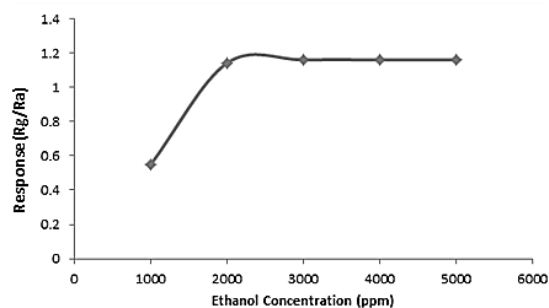


با توجه به شکل (۲)، تفاوت شیب ایجاد شده در منحنی ها به علت تغییر در میزان اکسیژن های جذب شده بر روی سطح

که به صورت سطحی جذب شده‌اند بالا می‌رود. به همین دلیل با افزایش غلظت گاز هدف، حساسیت افزایش می‌یابد. در حالت اشباع یعنی زمانی که بیشترین مقدار حساسیت را نشان می‌دهد، تمام یون‌های اکسیژنی که مجاز به انجام واکنش هستند درگیر شده‌اند و افزایش بیش از حد غلظت گاز نه تنها با افزایش حساسیت همراه نخواهد بود بلکه، از آنجایی که ممکن است در هنگام تخلیه گاز، تمام اتم‌های اکسیژن که پیش از انجام واکنش بر روی سطح جذب شده بودند، امکان واکنش مجدد با سطح را به دلیل حضور اتم‌های گاز هدف بر روی سطح پیدا نکنند، لذا حساسیت کاهش می‌یابد. افزودن اکسید سریم سبب بیشینه‌ی حساسیت در غلظت پائین تر می‌شود.



شکل (۵): منحنی حساسیت بر حسب غلظت گاز اتانول برای نمونه ۱۰Ce-AYSZ



شکل (۶): منحنی حساسیت بر حسب غلظت گاز اتانول برای نمونه ۱/۵ Ni-AYSZ

۳-۴- زمان پاسخ و بازیابی

با زیاد شدن غلظت گاز، زمان بازیابی افزایش می‌یابد زیرا مقدار زیادی از گاز هدف به قسمت‌های عمیق تر سنسور نفوذ می‌کنند. در مقادیر کم غلظت گاز، فعالیت گاز احیایی تنها محدود به

همان‌طور که در شکل‌های (۳ و ۴) دیده می‌شود، با افزایش دما، حساسیت حسگر به گاز اتانول افزایش می‌یابد تا به بیشینه مقدار خود می‌رسد. با افزایش بیش تر دما مشاهده می‌شود که مقدار حساسیت حسگر به گاز هدف کاهش می‌یابد. هنگامی که سطح فعال یک دانه YSZ در معرض اکسیژن هوا قرار می‌گیرد، اتم‌های اکسیژن در سطح دانه جذب خواهند شد. اتم‌های جذب شده همانند موقعیت‌های گیرنده عمل می‌کنند. این اتم‌ها با گرفتن الکترون از دانه، یونیزه شده و سبب کاهش سد پتانسیل می‌شود [۷]. حالت والانس یون‌های اکسیژن جذب شده با دما تغییر می‌کند و روی پاسخ حسگر اثر می‌گذارد. در دمای کم‌تر از ۱۰۰°C یون اکسیژن پایدار به صورت O₂⁻، در دمای ۳۰۰-۱۰۰°C به صورت O⁻ و در دمای بالاتر ۳۰۰°C به صورت O²⁻ می‌باشد.



رابطه (۵) نشان‌دهنده واکنش بین گاز اتانول با اکسیژن موجود در سطح است. با افزایش دما، حساسیت افزایش می‌یابد که به دلیل کافی بودن انرژی گرمایی برای غلبه بر سد انرژی فعالسازی است که سبب می‌شود میزان قابل توجهی الکترون از واکنش حاصل شده و در نتیجه مقاومت در حضور گاز به شدت افزایش یابد. زمانی که انرژی لازم برای تمام واکنش‌ها تامین شود، حساسیت حسگر به بیشینه مقدار خود می‌رسد. با افزایش بیش تر دما، حساسیت حسگر کاهش می‌یابد که به علت دفع اکسیژن‌های جذب شده روی سطح می‌باشد. به عبارت دیگر با افزایش دما، اکسیژن‌های جذب شده بر روی سطح لایه حسگر، انرژی لازم برای جدا شدن از سطح را پیدا می‌کنند. بنابراین با کنده شدن اکسیژن‌های موجود در سطح، موقعیت برای واکنش‌های احیایی کاهش می‌یابد، که این خود منجر به کاهش حساسیت می‌شود [۸-۹].

۳-۳- تغییرات حساسیت با غلظت گاز

شکل‌های (۵ و ۶) مربوط به منحنی‌های حساسیت بر حسب غلظت در برابر گاز اتانول می‌باشد. با افزایش میزان غلظت گاز هدف، احتمال واکنش میان مولکول‌های گاز و اتم‌های اکسیژنی

۴) افزودن اکسید سریم باعث ایجاد حساسیت بهتر هم از نظر دما ثابت و هم از نظر غلظت ثابت نسبت به اکسید نیکل شده است.

۵- مراجع:

- [1] L. Chen, J. Hu, Sh. Fang, Zh. Han, M. Zhao, Zh. Wu, X. Liu, H. Qin, "Ethanol-Sensing Properties of $\text{SmFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Oxides", *Sensors and Actuators B: chemical*, vol. 139, pp. 407-410, 2009.
- [2] M. Mori, Y. Sadaoka, "Potentiometric VOC Detection at Sub-Ppm Levels Based on YSZ Electrolyte and Palatinum Electrode Covered with Gold", *Sensors and Actuators B*, vol. 146, pp. 46-52, 2010.
- [3] Y. Li Liu, Y. Xing, H. F. Yang, Zh. M. Liu, Y. Yang, G. L. Shen, R. Q. Yu, "Ethanol Gas Sensing Properties of Nano-Crystalline Cadmium Stannate Thick Films Doped with Pt", *Analytica Chimica Acta*, vol. 527, pp. 21-26, 2004.
- [4] R.N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, D. Stöver, "Interface Reactions During Co-Firing of Solid Oxide Fuel Cell Components" *Materials Processing Technology*, vol. 147, p. 85, 2004.
- [5] J.V. Herle, R. Vasquez, "Conductivity of Mn and Ni-Doped Stabilized Zirconia Electrolyte", *European Ceramic Society*, vol. 24, p. 1177, 2004.
- [6] Ch. Lee, G. M. Choi, "Electrical Conductivity of CeO_2 -Doped YSZ", *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 623-661, 2000.
- [7] G. Martinelli, M. Cristina Carotta, M. Ferroni, Y. Sadaoka, E. Traversa, "Screen-Printed Perovskite-Type Thick Films as Gas Sensors for Environmental Monitoring", *Sensors and Actuators B*, vol. 55, pp. 99-110, 1999.
- [8] X. L. Gue, H. Tabata, T. Kawai, "Pulsed Laser Reactive Deposition of p-type ZnO Film Enhanced by an Electron Cyclotron Resonance Source", *Crystal Growth*, vol. 223, p. 135, 2001.
- [9] X. Liu, B. Cheng, H. Qin, P. Song, Sh. Huang, R. Zhang, J. Hu, M. Jiang, "Preparation, Electrical and Gas-Sensing Properties of Perovskite-Type $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ Semiconductor Materials", *Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 511-515, 2007.
- [10] N. Rajabbeigi, B. Elyassi, A. A. Khodadadi, Sh. Mohajerzadeh, Y. Mortazavi, M. Sahimi, "Oxygen Sensor with Solid-State CeO_2 - ZrO_2 - TiO_2 Reference", *Sensors and Actuators B*, vol. 108, pp. 341-345, 2005.

سطح می شود در واقع با افزایش غلظت گاز اتانول، تعداد بیش تری از مولکول های این گاز توسط اکسیژن های سطحی در واحد زمان جذب می شوند. در نتیجه زمان پاسخ کاهش می یابد. در جدول (۳)، زمان پاسخ و بازیابی با افزایش غلظت نشان داده شده است.

جدول (۳): زمان پاسخ و بازیابی در دو غلظت متفاوت

۱۰Ce-YSZ		۱/۵Ni-YSZ		نمونه
۳۰۰۰ ppm	۵۰۰ ppm	۳۰۰۰ ppm	۵۰۰ ppm	غلظت
۱	۱	۴۸/۷۵	۶۵	زمان پاسخ (s)
۵۱	۷۰	۱۴	۲/۲۵	زمان بازیابی (s)

در نمونه حاوی اکسید سریم با افزایش غلظت، زمان بازیابی کوتاه شده است، این نشان می دهد که اکسید سریم می تواند اکسیژن بالایی را جذب کند [۱۰]. نمونه حاوی اکسید نیکل به دلیل دارا بودن انرژی فعالسازی بالا، زمان پاسخ طولانی تری را نشان داده است.

۴- نتیجه گیری

نتایج ذکر شده در زیر با توجه به کارهای انجام شده در این پژوهش حاصل شده است:

۱) هدایت الکتریکی برای پوشش های ضخیم از طریق حفرة گزارش شده است.

۲) افزایش دما سبب افزایش هدایت برای هر دو نوع نمونه شده و با افزودن اکسید سریم، هدایت بیش تری حاصل شده است.

۳) افزودن اکسید سریم سبب کاهش ضریب دی الکتریک YSZ و تبدیل آن به نیمه رسانا می شود و خواص حسگری بهبود می یابد. زیرا سطح، گاز اتانول بیش تری را جذب می کند و خواص حسگری افزایش می یابد.