تهیه لایههای نانوساختاری SnO₂-SnO با روش سل- ژل آبی در کاربرد حسگر گاز

پيمان فرهپور'، محمدرضا محمدي* '

^ا دانشکده مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قزوین ^ا دانشکده مهندسی و علم مواد- دانشگاه صنعتی شریف

تاريخ ثبت اوليه: ٩٢/٩/۶، تاريخ دريافت نسخهٔ اصلاح شده: ٩٢/١٢/١٧، تاريخ پذيرش قطعى: ٩٢/١٢/٢٢

چکیده لایههای دوتائی و پودرهای نانوساختار شده و نانومتخلخل SnO₂ -SnO با نسبتهای مولی Sn:Ti مختلف با روش سادهٔ سل – ژل آبی تهیه شدند. سلهای تهیه شده دارای ذرات با ابعاد نانومتری بودند. آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که نسبت مولی Sn:Ti و دمای عملیات حرارتی بر ترکیب فازی محصول تاثیر داشته و استحاله فازی آناتاز به روتیل در حضور فاز SnO₂ به تأخیر افتاد. نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری تائید نمود که اندازه بلورک محصول در حدود ۳ نانومتر است. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی نانوساختار با اندازه دانه در گستره ۲۰۰ نانومتر را نشان داد حسگرهای ساخته شده از لایه نانوساختار SnO₂ در تصور فاز SnO₂ به تأخیر افتاد. نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری تائید نمود که اندازه بلورک محصول در حدود ۳ نانومتر است. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی نانوساختار با اندازه دانه در گستره

کلمات کلیدی: SnO₂-SnO₂، سل- ژل، حسگر گاز.

Preparation of nanostructured TiO₂-SnO₂ films by aqueous sol-gel for gas sensor application

P. Farahpour¹ and M.R. Mohammadi^{*2}

¹Faculty of Mechanical and Industrial Engineering Department, Qazvin Islamic Azad University ² Materials Science and Engineering Department, Sharif University

Abstract Nanostructured TiO_2 -SnO₂ films were prepared by a facile aqueous sol-gel route. The prepared sols showed particle size in nano-meter scale. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that phase composition of the films depend on Sn:Ti molar ratio and annealing temperature. Moreover, SnO₂ retarded the anatase to rutile transformation. Transmission electron microscope (TEM) image showed that one of the smallest crystallite sizes was obtained for TiO₂-SnO₂ binary mixed oxide, being 3 nm. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) analysis revealed that the deposited films had nanostructured morphology with the average grain size in the range 20-40 nm. Thin films produced under optimized conditions showed excellent microstructural properties for gas sensing applications towards low concentrations of CO gas at low operating temperature of 200°C.

Keywords: TiO₂-SnO₂, sol-gel, gas sensor.

^{*}عهدهدار مكاتبات

نشانی: دانشگاه شریف

تلفن: -، دورنگار: -، پيامنگار: -

www.SID.ir

۱ – مقدمه

دیاکسید تیتانیم دارای کاربردهای وسیعی است که امروزه در صنایع مختلف مورد استفاده فراوان قرار میگیرد. یکی از این کاربردهای حسگرهای گاز است. به منظور بهبود خواص حسگری این ماده تلاشهای فراوانی صورت گرفته است که اغلب در زمینه کنترل ریزساختار و مورفولوژی آن است، نظیر ایجاد ساختاری با سطح ویژه بالا، مورفولوژی نانومتری و آلایش با عناصری نظیر ,Sn, V Cr, W, Co, Cu Fe, Nb, Ta, Ga. روش دیگری که اخیراً برای افزایش کارآئی حسگر گاز مورد توجه قرار گرفته است، تهیه ترکیب دوتائی بر پایه دیاکسید تیتانیم است که در این رابطه حسگرهای گاز TiO₂-V₂O₅,TiO₂-Cr₂O₃,TiO₂-WO₃,TiO₂-MoO₃ TiO2-Ga2O3 گزارش شدهاند. W.P. Tai و J.H. Oh و J.H. Oh خواص حسگری به رطوبت لایههای TiO2-SnO2 را مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که ترکیب TiO2-20 wt.% SnO2 بالاترین حساسیت را به رطوبت دارد. F. Edelman و همکارانش خواص ساختاری لایههای نانوساختاری SnO₂-TiO₂ را برای کاربرد حسگری گاز بررسی کردند. <u>M. Radecka</u> و همکارانش دریافتند که حسگر با ترکیب SnO₂/50 mol% TiO₂ 50 mol% SnO₂/50 mol% بالاترين پاسخ را به آمونيا (با غلظت ۱۰۰ppm تا ۵۰۰۰) در دمای کاری ۴۰۰ درجه سانتی گراد از خود نشان می دهد. در این تحقیق بهبود خواص حسگری لایه TiO₂ نانوساختاری تهیه شده با روش سل– ژل آبی با افزودن SnO₂ با نسبتهای مولى مختلف Sn:Ti مورد مطالعه قرار گرفت. اثر نسبت مولى Sn:Ti و دمای عملیات حرارتی بر خواص الکتریکی، شیمیائی و فيزيكي لايه هاي نانوساختاري SnO₂-TiO₂ بررسي شد.

۲ – روش تحقیق
۲ – ۲ – تهیه محلولهای سل – ژل اکسیدهای دوتائی
۲ – ۲ – تهیه محلول های سل – ژل
روشی جدید و ارزان قیمت جهت تهیه محلول سل – ژل

اکسید دوتائی Sn:Ti با نسبتهای مولی Sn:Ti مختلف ارائه شد. یکی از مزایای روش ارائه شده، استفاده از مادهٔ غیر آلکوکسید (کلرید قلع سیگما آلدریچ) بعنوان منبع قلع است. کلرید قلع با خلوص ۹۹ درصد مورد استفاده قرار TiO₂ SnO₂ مولاریته

اسید کلریدریک (مرک ۳۷٪) و ۰۰/۰۱ مولاریته از تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم (سیگما آلدریچ) (TTIP) به درون فلاکس ریخته شد. سپس مقدار لازم کلرید قلع به آنها اضافه شد. در نهایت آب یونیزه شده به مخلوط قبلی افزوده شد و مخلوط حاصله ۳۰ دقیقه بهم زده شد. جدول (۱) ترکیب شیمیائی و شرایط تهیه سلهای SnO₂ -SnO را نشان میدهد.

جدول ۱. ترکیب شیمیائی و شرایط تهیه سل های TiO₂- SnO₂

Sample		Sn:Ti	
	reference	(molar ratio)	
ST13		25:75	
ST11		50:50	
ST31		75:25	

TiO₂- SnO₂ سنتزپودرهای -۲-۲

پودرهای اکسیدهای دوتائی TiO₂ - SnO₂ با خشک کردن هر یک از سلها در دمای ۲۰^oC و به مدت ۷۲ ساعت تهیه شدند.

TiO₂- SnO₂ نازک -۳-۲

زیر لایه های مصرفی جهت ارزیابی ریزساختار و توپوگرافی سطح لایه های حساس از جنس آلومینا به ابعاد ³ توپوگرافی سطح لایه های حساس از تمیز کردن زیر لایه ها، لایه های حساس با روش غوطه وری رسوب داده شدند. بدین ترتیب که زیرلایه ها در هر یک از سل های تهیه شده غوطه ور شدند و پس از گذشت چند دقیقه، با سرعت ۲/۱mm/min از محلول خارج شدند. پس از خشک شدن لایه عملیات خشک کردن و آنیل کردن انجام شد. تعداد سیکل پوشش دهی زیر لایه ها برابر یک سیکل می باشد.

۲–۴– خشک کردن و عملیات حرارتی آنیل

لایههای نازک نانوساختاری اکسیدهای دوتائی TiO₂- SnO₂ پس از رسوب دهی با روش غوطهوری بر زیرلایههای آلومینا تحت عملیات خشک کردن و آنیل کردن قرار گرفتند. دمای عملیات خشک کردن در C[°]۰۵۰ و به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. این لایهها پس ازخشک شدن در دماهای ۴۰۰، ۴۰۰ و C[°]۰۰۰ در هوا حرارت داده شدند و به مدت

دقیقه در این دما نگه داشته شدند و در نهایت تا دمای اتاق سرد شدند.

۲-۵- روش های مشخصه یابی

(معادله ۱)

اندازه ذرات سل ها در این تحقیق به کمک دستگاه Malvern Zetasizer 3000HS اندازه گیری شد. پودرها و لایه-Philips E' Pert همای نازک تهیه شده توسط دستگاه ۲θ=۱۰-۶۰ مورد PW3020 همراه با فیلتر Cu-K_α در رنج °۶۰-۱۰-۶۰ مورد مطالعه قرار گرفتند. اندازه بلورکها به کمک معادله دبای – شرر محاسبه شدند.

 $d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$

در جائیکه d اندازه بلورکها برحسب k ،nm عدد ثابت ۸،۰/۹ طول موج اشعه X مس (۱/۵۴۰۶*A*)، θ زاویه براگ ^۱ برحسب درجه و B عـرض کامـل در نصـف مـاکزیمم^۲ (FWHM) پیک مورد نظر است.

میکروسکوپ TEM به منظور بررسی ساختار درونی نمونهها (شکل و ابعاد بلورکها) استفاده شد. میکروسکوپ TEM مدل JEOL 200CX در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. ریزساختار، توپوگرافی سطحی، ترکیب شیمیائی و همگن بودن، لایههای حساس ساخته شده بر روی زیرلایه کوارتز به کمک میکروسکوپ FE-SEM با فاصله کاری mm بررسی شدند. میکروسکوپ FE-SEM مورد استفاده در این تحقیق مدل 6340 JEOL با حداکثر بزرگنمائی ۲۵۰٬۰۰۰ × میباشد. توپوگرافی، ریزساختار و زبری سطح لایههای حساس میباشد. توپوگرافی، ریزساختار و زبری سطح لایههای حساس کانوساختاری را به دو صورت تصاویر دوبعدی (2D) و سه بعدی (3D) توسط میکروسکوپ AFM مورد مطالعه قرار گرفت. میکروسکوپ AFM استفاده شده در این تحقیق مدل نهایت خواص الکتریکی (حساسیت) حسگرهای ساخته شده به گاز CO توسط سیستم الکتریکی طراحی شده مطالعه شد.

www.SID.ir

۳- نتايح و بحث

۳-۱- خواص سل ها

شکل (۱) اندازه متوسط ذرات سلهای تهیه شده را نشان میدهد. اندازه متوسط ذرات در سلها برابر ۱۷/۲، ۱۸/۰ و ۱۹/۳۰ نانومتر است.

۲-۳ آنالیز XRD

شکل (۲) الگوی تفرق اشعه ایکس پودرهای ST۳۱ و TS۱۱ آنیل شده در دماهای C°۰۰۹ و TS۱۱ و TS۱۲ آنیل شده در دماهای C°۰۰۹ م ک°۰۰۹ به مدت یک ساعت را نشان می دهد. حضور فازهای آناتاز و روتیل و وجود فاز SNO تشکیل اکسید قلع را در سیستم دوتائی SNO2-SnO تشکیل اکسید قلع را در میستم دوتائی SnO2-SnO اثبات می کند. پودرهای دors-SnO2 آنیل شده در دماهای C°۰۰۹ م پیکهای مختلفی ارائه داد که به فازهای SNO2 آناتاز و روتیل پیکهای مختلفی ارائه داد که به فازهای SNO2 آناتاز و روتیل نسبت داده می شود. همانطور که مشاهده می شود، ترکیب فازی پودرها بستگی به نسبت مولی TiSn و دمای آنیل دارد. تمام پودرها کریستالینیتی خوبی دارند. واضح است که حضور پودرها کریستالینیتی خوبی دارند. واضح است که حضور آنیل شده در دمای C°۰۰۹ به ترتیب STN م ۲۰۳ م آنیل شده در دمای C°۰۰۹ به ترتیب ۴/۲۰ nm

در مقایسه با روش های سل – ژل گزارش شده برای تهیه TiO₂-SnO₂ موفق شدیم که این ترکیب را بطور کریستالی در دمای پائین ۴۰۰ درجه با روش سل – ژل آبی سنتز کنیم. علت این امر را می توان به مسیر نفوذ کوتاه عناصر در ضمن عملیات حرارتی ناشی از بلورکهای بسیار ریز دانست.

شکل (۳) اثر دما بر اندازه بلورک پودرهای سنتز شده را نشان می دهد. بر اساس شیب این نمودار انرژی اکتیواسیون رشد بلورک برای پودرهای ST13 ، ST13 و ST31 به ترتیب ۶/۸۷، ۶/۸۷ و ۹۶/۰ kJ/mol محاسبه شد. کم بودن انرژی اکتیواسیون را میتوان مربوط به اندازه نانومتری ذرات دانست که دارای سطح ویژه بالا بوده و لذا دارای انرژی سطحی زیاد هستند که منجر به کاهش انرژی اکتیواسیون رشد می گردد.

¹- Bragg's Angle

²- Full Width at Half Maximum



www.SID.ir

۳-۳- آناليز TEM

شکل (۴) الگوی تفرق منطقه انتخاب شده (SADP) پودر ST13 آنیل شده در دماهای C°۶۰۰ را نشان میدهد. همانطور که مشاهده میشود، این پودر یکنواختی بالا در اندازه و شکل ذرات دارد. اندازه متوسط کریستالیت این پودر حدود ۳nm است که این نتیجه در توافق خوبی با مقدار حاصله از آنالیز XRD است.



شکل ۴. آنالیز TEM پودر ST13 آنیل شده در دمای C°۶۰۰.

FE-SEM آناليز

TiO₂-SnO₂ سطح لایههای 2 FE-SEM سطح لایههای 2 TiO₂-SnO₂ آنیل شده در دمای C^{*} ۲۰۰ را نشان می دهد. می توان مشاهده کرد که لایهها شامل دانههای کروی است که سطح زیر لایهها را پوشاندهاند. تمامی لایهها نانوساختاری و نانومتخلخل بودند. با افزایش نسبت مولی Sn:Ti میزان تخلخل لایهها افزایش یافت. علت این امر این است که تجزیه کلرید قلع واکنشی گرماگیر بوده و تجزیه مواد آلی گرمازا. لذا گرمای آزاد شده توسط سوختن مواد آلی صرف تجزیه ترکیب معدنی کلرید قلع می شود و از اینرو زینترینگ ذرات کمتر اتفاق افتاده و تخلخل افزایش می یابد. اندازه متوسط دانه لایهها در محدوده ۲۰–۲۰

AFM آناليز AFM

شکل (۶) توپوگرافی دوبعدی (۲D) و سه بعدی (۳D) لایه ST13 آنیل شده در دمای ۲۵۰۰۶ را نشان می دهد. تصاویر نشان دادند که لایه دارای ساختاری نانومتخلخل، زبر و همگن با دانههای ۲۲ نانومتری می باشد. تصویر سه بعدی نشان داد که لایه SnO2 -SnO مورفولوژی ستونی مانند¹ دارد. دارا بودن اندازه دانه کوچک و زبری بالای اکسیدهای دوتائی را امکان پذیر می سازد.

۳-۶- آنالیز حسگری گازی

شکل (۷) پاسخ دینامیکی حسگرهای TiO₂-SnO₂ آنیل شده در دمای °۶۰۰ به مدت ۱ ساعت را به گاز CO در دمای کاری C^oC و رطوبت نسبی ۳۰ درصد نشان میدهـد. تمام حسگرها در دمای کاری ۲۰۰°۲ پاسخ پایدار، قابل تولیـد مجدد و قابل اعتمادی به گازهای مورد نظر دارند. میزان پاسخ حسگرها به ۴۰۰ ppm گاز CO به ترتیب ۱۹/۶، ۱۵/۷ و ۱۲/۰ برای حسگرهای ST13، ST13 و ST31 بود. همچنین زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگرها به این مقدار گاز CO به ترتیب حدود ۲۸ و ۴۰ ثانیه بود. همانطور که مشاهده می شود بزرگی پاسخ با افزودن SnO2 به لاية TiO2 بطور موفقيت آميزي افزایش یافت. علت این امر را می دوان با تغییر ریزساختار، مورفولوژی و توپوگرافی لایههای حساس شـرح داد. کـاهش اندازه دانه و افزایش مساحت سطح ویژه، محلهای انجام واکنش میان گاز–لایه را افزایش داده، علاوه بر اینکه فاز آناتاز نیز واکنش پذیری بالاتری به گاز دارد. لذا همانطور که قـبلاً پیش بینی میشد، حسگرهای TiO₂-SnO₂ پاسخ دینامیکی بالاتری به گازهای مورد نظر در مقایسه با حسگر TiO₂ نشان دادند. از سوی دیگر بدلیل آنک حسگر ST13 دارای کوچکترین اندازه دانه در میان حسگرهای ساخته شده بود، بالاترین مقدار پاسخ را به گاز نشان داد. با افزایش غلظت گاز CO بزرگی پاسخ تمام حسگرها افزایش یافت که علت آن افزايش سرعت واكنش ميان لايه-گاز است.



شکل ۵. مورفولوژی سطح لایههای STO₂- SnO₂ آنیل شده در دمای °۰۰۶ به مدت ۱ ساعت برحسب تابعی از تغییر ترکیب شیمیائی: (الف) ST13 ، (ب) ST31 و (ج) ST31.

www.SID.ir



شده است. هرچه مقدار توان B بالاتر باشد، حسگر قابلیت تفکیک بهتری نسبت بین دو غلظت گاز را دارد و در حالتیکه مقدار توان B کوچک باشد، قابلیت تشخیص غلظت پائین گاز را دارد. بنابراین، حسگر TiO₂-SnO₂ دارای قابلیت تشخیص غلظت پائین گاز را دارد. شکل (۸) منحنی کالیبراسیون حسگر TiO₂-SnO₂ آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه به گاز CO در دمای کاری ۲۰۰ درجه و رطوبت نسبی ۳۰ درصد را نشان میدهد. حسگر از رابطه توانی ^B[gas] *S = A*[gas میکند (S حساسیت حسگر، A و B مقادیر ثابت). مقادیر برای تطابق در جدول (۲) آورده



شکل ۸ منحنی کالیبراسیون حسگر TiO2-SnO2 آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه به گاز CO در دمای کاری ۲۰۰ درجه و رطوبت نسبی ۳۰ درصد

CO) دارند. حسگرهای ساخته شده قابلیت کار در دمای کاری پائین (C°۲۰۰) را داشتند که از دیدگاه اقتصادی سـبب کـاهش مصرف توان حسگرها در ضمن کار میشود.

- 1. C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglier, TiO_2 thin films by a novel sol–gel processing for gas sensor application, Sensors and Actuators B: Chem. 68, 2000, 189-196.
- M. C. Carotta, M. Ferroni, D. Gnani, V. Guidi, M. Merli, G. Martinelli, M.C. Casale, M. Notaro, Nanostructured pure and Nb-doped TiO₂ as thick film gas sensors for environmental monitoring, Sensors and Actuators B: Chem. 58, 1999, 310–317.
- 3. M. Ruiz, A. Cornet, K. Shimanoe, J.R. Morante, N. Yamazoe, Effects of various metal additives on the gas sensing performances of TiO₂ nanocrystals obtained from hydrothermal treatment, Sensors and Actuators B: Chem. 108, 2005, 34-40.
- S. Zhuiykov, W. Wlodarski, Y. Li, Nanocrystalline V₂O₅-TiO₂ thin-films for oxygen sensing prepared by sol-gel process, Sensors and Actuators B: Chem. 77, 2001, 484-490.
- A.M. Ruiz, A. Cornet, K. Shimanoe, J.R. Morante, N. Yamazoe, Transition metals (Co, Cu) as additives on hydrothermally treated TiO₂ for gas sensing, Sens. Actuators B: Chem. 109, 2005, 7-12.
- M. Ferroni, M.C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, M. Sacerdoti, E. Traversa, Preparation and characterization of nanosized titania sensing film, Sensors and Actuators. B 77, 2001, 163-166.
- K. Galatsis, Y.X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Semiconductor MoO₃-TiO₂ thin film gas sensors, Sensors and Actuators B: Chem. 77, 2001, 472–477.
- 8. H. Yang, D. Zhang, L. Wang, Synthesis and characterization of tungsten oxide-doped titania

جدول ۲. مقادیر برای تطابق با رابطه توانی $S = A[gas]^{B}$ برای حسگر TiO-SnO

			T_1O_2 -S
	ST13	ST11	ST31
Α	0.916	0.589	0.503
В	0.515	0.538	0.529

J

۴- نتیجه گیری

هدف این تحقیق بررسی لایه ای نازک SnO₂-SnO₂ نانوساختار و نانومتخلخل شده، تهیه شده با روشی نوین از فرایند سل-ژل، برای کاربردهای حسگری گاز بود. سالهای یایدار با اندازه ذرات نانومتری با استفاده از مواد آغازگر تترا ايزوپروپوكسيد تيتانيم و كلريد قلع ساخته شدند. بـ كنتـرل یارامترهای فرایند سل – ژل سلی پایدار با اندازه ذرات در رنج nm - ۱۷/۲ الایه شد. از سل های تهیه شده لایه های نازک حساس ساخته شد و خواص فیزیکی و حسگری گاز آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. یودرهای TiO₂-SnO₂ با اندازه بلورکهای بسیار ریز در حدود ۳ نانومتر در محدوده دمائی °۲۰۰۰–۴۰۰ تهیه شدند. ترکیب فازی پودرهای ساخته شده حاوی مخلوط فازی آناتاز و $m SnO_2$ در رنج دمائی m °و مخلوط فازی روتیل و SnO₂ در دمائی C[°]۰۰ بود. لایههای نازک TiO₂-SnO₂ با اندازه دانههای نانومتری در رنج nm -۴۰ ۲۰ بسته به نسبت مولی Sn:Ti ساخته شدند. در تمام حالات لايهها همگن، نانو ساختار و نانومتخلخل بودند. توپوگرافی ستونى مانند مشاهده شد. كليه حسگرهاى ساخته شده قابليت تشخیص گاز CO در غلظتهای بسیار پائین (۲۵ppm برای

nanocrystallites, Sensors and Actuators B: Chem. 57, 2002, 674-678.

- 9. Y. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, S.H. Moslih, J. Cole, S. Russo, N. Rockelmann, Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO₂ thin films, Sensors and Actuators B: Chem. 83, 2002, 160-163.
- 10. M. R. Mohammadi, M. Ghorbani, M. C. Corderocabrera, D. J. Fray, Preparation and characterisation of nanostructural TiO2-Ga2O3 binary oxides with high surface area derived from particulate sol-gel route, J. Mater. Sci. 42, 2007, 4976-4986.
- 11. W.P. Tai, J.H. Oh, Fabrication and humidity sensing properties of nanostructured TiO₂-SnO₂ thin films, Sensors and Actuators. B 85, 2002, 154-157.
- 12. Felix Edelman, Horst Hahn, Stefan Seifried, Christian Alof, Holger Hoche, Adam Balogh, Peter Werner, Katarzyna Zakrzewska, Marta Radecka, Pawel Pasierb, Albert Chack. Vissarion Mikhelashvili, Ghadi Eisenstein, Structural evolution of SnO2-TiO2 nanocrystalline films for gas sensors, Materials Science and Engineering. B 69-70, 2000, 386-391.
- 13. M. Radecka, A. Kusior, A. Lacz, A. Trenczek-Lyson-Sypien, K. Zajac. B. Zakrzewska, Nanocrystalline TiO₂/SnO₂ composites for gas sensors, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 108, 2012, 1079-1084.