سنتز نانوکامپوزیتهای هسته – پوسته اکسید قلع– اکسید روی به روش سونوشیمیایی و بررسی خواص حسگر گازی آنها

محمد رضاواعظی*'، اصغر کاظم زاده

^۱ پژوهشگاه مواد انرژی، پژوهشکاده فناوری نانو ومواد پیشرفته، کرج، ایران. ۲ پژوهشگاه مواد انرژی، پژوهشکاده نیمههادیها، کرج، ایران.

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٩۴/۴/٢٢، تاريخ دريافت نسخهٔ اصلاح شده: ١٣٩٥/٣/١، تاريخ پذيرش قطعى: ١٣٩٥/٣/٩

چکیده در این مقاله، نانوکامپوزیتهای هسته- پوسته SnO،/ZnO به روش سونوشیمیایی سنتز شده است. برای دستیابی به این هدف ابتدا نانوذرات اکسید روی با روش اولتراسونیک تهیه و سپس در مرحله بعدی نانوکامپوزیتهای هسته پوسته در حضور ذرات ZnO (تهیه شده در مرحله قبل) و اضافه نمودن پیش ماده SnCl, aH,O به سل در حین اعمال امواج اولتراسونیک تهیه شدند. پس از سنتز این نانوکامپوزیتها، ویژگیهای آنها با استفاده از آنالیزهایTG، XRD ماده O ماده TE مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیتهای هسته- پوسته SnO،/ZnO سنتز شده دارای ساختار آمورف می باشند که پس از عملیات کلسیناسیون در دمای AO مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیتهای هسته- پوسته SnO،/ZnO سنتز شده دارای ساختار آمورف می باشند که پس از عملیات کلسیناسیون در دمای AO درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت، ساختار آمورف آنها به کریستالی تبدیل شد. همچنین ویژگی حسگری گاز نانوکامپوزیتهای هسته – پوسته SnO،/ZnO نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام تستهای حسگری ذرات سنتز شده به روش پرس پودر به صورت قرص تهیه و تست حسگری پودرها نسبت به گازهای متانول، منوکسید کرین و هیدروژن انجام شد. نتایج نشان داد که به دلیل ویژگیهای منحس به فرد ذرات نیمه هادی هسته– پوسته در مکانیزم جدایش بار، ویژگی حسگر گازی نانوکامپوزیتهای هسته– پوسته از درات اکسیدی خالص بیشتر است.

واژههای کلیدی: نانوکامپوزیت، هسته- پوسته، اولتراسونیک، ZnO، ،SnO، حسگری گاز.

Synthesis of SnO₂/ ZnO Core- Shell Nanocomposites via Sonochemical Method and Evaluation of their Gas Sensing Properties

Mohammad Reza Vaezi^{1*}, Asghar Kazemzadeh²

¹Materials and Energy Research Center, Division Of Advance Materials and Nanotechnology, Karaj,Iran. ² Materials and Energy Research Center, Department of Semicounductors, Karaj,Iran.

Abstract In this paper, SnO_2/ZnO core - shell nanocomposites were synthesized via sonochemical processing. To achieve this, ZnO nanoparticles were prepared by ultrasonic method. In the next stage, the core-shell nanocomposites in the presence of ZnO particles (prepared in the previous step) and adding precursor $SnCl_4.5H_2O$ was prepared by ultrasonic. After synthesizing the nanocomposites, their properties were studied by XRD, TG-DTA and TEM analyses. The synthesized SnO_2/ZnO core - shell nanocomposites have amorphous structure that can be changed to crystalline structure after calcination at 650 °C for 1 hour. Also, the gas sensing characteristics of SnO_2/ZnO core- shell nanocomposite was studied. For evaluating the gas sensing properties, the synthesized particles were prepared by pressing the powder into pills and gas sensing test was performed with respect to the various gases such as methanol, CO, and H₂. Due to the unique properties of the core - shell semiconductor particles in the mechanism of charge separation, the gas sensing properties are higher than those of pure oxides.

Keywords: Nanocomposite, Core/ Shell, Ultrasonic, SnO₂/ZnO, Gas Sensing.

نشانی: کرج، مشکین دشت، بلوار امام خمینی، پژوهشگاه مواد و انرژی، تلفن: ۲۶۳۶۲۸۰۰۴۰ ، دورنگار:۱۸۸۸۰۱۶۳۶۲۰، پیامنگار:vaezi9016@yahoo.com

فصلنامه مواد و فناوریهای پیشرفته

۱– مقدمه

نانوذرات نیمههادی به دلیل ویژگیهای فیزیکی وابسته به اندازه ذره و پتانسیلهای کاربردی در زمینههای گوناگون مانند بيودارويي، لومينسانس، فوتوكاتاليستي، پيل،هاي خورشيدي، صفحات نمايشگر، ترانزيستورهاي الكتروني، حسگرهای گازی و ... مورد توجه هستند [۱-۴]. در چند سال گذشته پوشش دهی سطح نانوذرات نیمه هادی با یک لایه آلی یا غیرآلی یا مواد زیست فعال برای تشکیل نانوذرات هسته- پوسته توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. ساختار، اندازه و ترکیب این ذرات به آسانی میتواند به روش کنترلپذیری برای دستیابی به ویژگیهای مغناطیسی، نوری، مكانيكي، گرمايي، الكتريكي، الكترواپتيكي و كاتاليستي تغيير کند. مواد هسته پوستهای شامل یک زمینه ساختاری هسته هستند که با یک پوسته پوشش دهی شدهاند. این مواد ممکن است از مواد متنوعی مانند پلیمرها، جامدات غیرآلی و فلزات ساخته شوند [۵]. نانوذرات هسته پوستهای بر پایه نانوذرات نیمههادی به طور آشکار خاصیت فوتولومینسانس را افزایش داده، پايداري عوامل اكسيداسيون، فوتوشيميايي و واکنش پذیری را نیز بهبود می بخشند [۶]. همچنین نانوذرات هسته پوستهای انتخاب حسگرهای گازی را افزایش داده و یایداری آنها را بهبود می بخشد [۷].

حسگرهای نیمههادی گاز بر اساس تغییر در خواص فیزیکی یا شیمیایی مواد حسگری آنها کار می کنند. این تغییرات در نتیجه حضور گازهای مختلف صورت میپذیرد. یکی از مهمترین معایب این نوع حسگرها فقادن قابلیت تشخیص همزمان چند نوع گاز با هم و پایداری و تثبیت زمانی آنهاست [۸-۱۰] که میتوان با انتخاب ماده حسگری مناسب و کامپوزیتی کردن آنها و ایجاد ساختارهای هسته- پوسته تا حد زیادی این معایب را مرتفع نمود. به طور کلی پارامترهای مهمی نظیر حساسیت، انتخاب پادیری، پایداری، زمانهای پاسخ و بازیابی و همچنین طول عمر در بررسی کیفی این گونه حسگرها باید مد نظر قرار گیرند [۱۱و

در این مقاله، نانوکامپوزیتهای هسته – پوسته ZnO/SnO_r با استفاده از روش سونوشیمیایی سنتز شده و در

ادامه کار برای تجزیه و تحلیل نتایج بهدست آمده در این فرایند، نانوکامپوزیتهای حاصل از جهت ساختار، مورفولوژی و خواص حسگری گاز مورد بررسی قرار گرفتهاند. جنبههای نوآوری این تحقیق با روشهای متداول دیگر سنتز انوکامپوزیتهای هسته- پوسته به شرح زیر میباشد: ۱.بهره گیری از تابش امواج التراسونیک که مستلزم دقت بالا در وجهی انتخاب نوع مواد و زمان فرآیند برای تولید نانو ذرات چند وجهی ۲. عدم استفاده از کاتالیزورهای اضافی برای احیای یونهای فلزی ۴.کنترل دقیق دامنه توزیع اندازه متوسط ذرات نسبت زمان تابش دهی به توان تابش دهی محاسبه دقیق ۵.کاهش چشم گیر مدت زمان انجام فرآیند نسبت به روشهای متداول دیگر

> ۲–۲– روش آزمایش ۲–۲–۱– سنتز نانوکامپوزیت:

است.

ابتدا محلولهای ۵/۰ مولار پلیوینیل پایرولیدن، ۳/۰مولار استات روی (۲٫۲٫۲٫۲٫۲٫۲٫۲٫۲٫۲٫۳٫۰ مولار کلرید قلع (۵٫(SnCl٫(H٫O)) و محلول ۱ مولار هیدروکسید دوره ۵، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۵–۲۷

سديم (NaOH) با حلال آب مقطر به طور مجزا تهيه و هر كدام به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد. سپس در حالی که ۵۰ میلی لیتر محلول استات روی (۲٫(H۲O) کر Zn(O۲CCH۲) در بشر قرار داشت و توسط دستگاه سونیکیتور امواج مافوق صوت توسط پروب دستگاه، به آن اعمال و محلول همزده می شد، ۵۰ میلیلیترمحلول پلی وینیل پایرولیدن (PVP) به آن اضافه و سپس ۲۵ میلیلیتراز محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم، توسط بورت به صورت قطره قطره و با سرعت در حدود ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه به بشر اضافه شد و پس از انجام این اختلاط در مدت ۳۰ دقیقه (تا زمانی که بورت از محلول هیدروکسید سديم خالي شود)، ۵۰ ميلي ليتر محلول ۲/۳ مولار كلريد قلع به راکتور اضافه گردید و سپس ۲۵ میلی لیتر از باقی مانده محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم، توسط بورت با همان شرایط فوق به بشر اضافه شد. بعد از خالی شدن بورت در این مدت ، محلول حاصل تحت تأثير امواج مافوق صوت با توان ۵۰ وات قرار گرفت. پس از پایان فرآیند، نانوکامپوزیت حاصل توسط سانتریفیوژ رسوبدهی و رسوب حاصل در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۴ ساعت در خشک کن، خشک گردید [۱۳].

از آنجایی که نانو ذرات تهیه شده از روش اولتراسونیک دارای ساختار آمورف می باشند نمونه های سنتز شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه به مدت ۶ ساعت برای کلسیناسیون در کوره تیوبی قرار داده شدند تا به نانو کامپوزیت/SnO_۲/ZnO با ساختار کریستالی تبدیل شود.

۲-۲-۲- مشخصه یابی:

برای مشخصهیابی نانوکامپوزیت SnO_r/ZnO کلسینه شده، آزمونهای میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز حرارتی افتراقی و پراش اشعه ایکس برروی آن انجام شد.

در هر مرحله پس از سنتز ذرات برای تعیین فازهای تشکیل شده در طی فرآیند از آنالیز XRD استفاده می شد. پراش اشعه ایکس نمونهها با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس مدل Siemens D۵۰۰ با تابش Cukα تعیین گردید. طیفXRD در زوایای ۲۵ بین ۲۰ تا ۸۰ درجه و با گامهای ۰/۰۲ درجهای انجام شد.

دمای کلسیناسیون نانوکامپوزیت با استفاده از آزمون حرارتی همزمان توسط دستگاه PLSTA۱۶۴۰ در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد و نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی تغییرات حرارتی در ماده تولید شده از آنالیز حرارتی TGA استفاده گردید.

برای تعیین اندازه ذرات و همچنین بررسی ساختار و نیز تشکیل ذرات هسته پوسته از آنالیز TEM(۲۰۰ Philips CM) استفاده شد. برای آماده سازی نمونهها، مقداری از پودرها را در حلال متانول حل کرده و برای جداسازی بهتر ذرات از اولتراسونیک استفاده شد. پس از این مرحله یک قطره از این سوسپانسیون را بر روی گرید مسی قرار داده و تصویربرداری انجام گرفت.

برای انجام تستهای حسگری، پودرهای تهیه شده میبایست به صورت قرص درآید که بدین منظور از روش پرس پودر استفاده شد. علت انتخاب این روش سادگی و پاسخ مناسب نمونههای ساخته شده با این روش است. برای تهیه قرص، ۲/۰ گرم از پودر مورد نظر وزن شده و در قالب ۱۰ میلیمتری با فشار ۳۵ بار پرس شدند. در پرس ذرات از هیچ ماده افزودنی استفاده نشد. نمونههای تهیه شده به این روش استحکام اولیه مناسبی داشته و میتوان با کنترل فشار اعمالی بر پودر، مقدار تخلخل را کنترل نمود. نمونهها پس از آماده شدن برای ایجاد استحکام مکانیکی مناسب در دمای ۵۰۰ در مورد دمای ۵۰۰ درجه نمونهها به طور کامل زینتر نمی شوند، ولی استحکام مکانیکی مناسب را برای استفاده در حسگرها پیدا میکند.

رفتار حسگر گازی نمونه ها مطابق مرجع [۱۳] بررسی شد. حسگر مورد بررسی با عبور جریان از المان حرارتی گرم و دمای آن در نقطه کار مورد نظر تثبیت شد. حسگر به طور ناگهانی وارد محفظه گردید. نگهدارنده حسگر دارای یک صفحه افقی است که بلافاصله پس از ورود حسگر، دهانه ورودی محفظه را بسته و از نشت گاز به بیرون جلوگیری میکند. برای ایجاد اتصالات اهمی بر روی قرص حساس، دو سیم نازک پلاتینی با استفاده از خمیر نقره به فاصله ۵ میلی متر

از هم بر روی آن چسبانده شدند. سپش نمونه برروی یک پایه دیرگداز از جنس میکا چسبانده و پس از آن دو سر نمونه توسط سیمهای پلاتینی به دو سر منبع تغذیه سیستم اندازهگیری حسگری متصل شدند تا حساسیت نمونه مورد بررسی قرار گیرد.

۳- نتايج و بحث

شکل (۱) طیف پراش اشعهایکس نانو ذرات کامیوزیتی SnO_r/ZnO را نشان میدهد و مشخص می سازد که نانوكامپوزيت داراي ساختار كريستالي است. پيكهاي انديس گذاری شده بیانگر صفحات کریستالی (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۱۰۳) متعلق به اکسیدروی بهترتیب در زواياي تفرق ۲۱/۸۶، ۳۶/۳۶، ۳۶/۳۶، ۴۷/۶۸، ۴۷/۶۸ و ۶۲/۹۸ و درجه و با فواصل صفحه ۲/۸۰۸، ۲/۵۹۷، ۲/۴۷۰، ۱/۹۰۶، ۱/۶۲۱ و ۱/۴۷۳ آنگسترم (مطابق با کارت شماره ۱۴۴۵–۴۱) و همچنین صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۰۰۲) متعلق به دی کسیدقلع بهترتیب در زوایای تفرق ۳۳٬۹۷، ۳۸/۲۷، ۵۲/۰۵، ۵۴/۰۵ و ۵۸/۹۶، درجه و با فواصل صفحه ۲/۶۴، ۲/۳۶، ۱/۷۵، ۱/۶۷ و ۱/۵۸ انگسترم (مطابق با کارت ۱۴۵۱–۳۶) در تطابق خوبی با فاز کریستالی ورتزیت اکسیدروی و روتایل دیاکسیدقلع است. بهعلاوه هیچ پیک دیگری مربوط به ناخالصی تشخیص داده نشده است. میانگین اندازه کریستالیتها توسط رابطه دبای شرر در پهنای نصف پیک ماکزیمم (FWHM) طبق رابطه زیر محاسبه شده است:

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \tag{1}$$

که در رابطه فوق، D معرف اندازه میانگین کریستالیت ها در جهت عمود بر تابش پرتو ایکس، k ثابت شکل (برای ذرات کروی تقریبا برابر با ۰/۹)، λ طول موج اشعه ایکس تابشی (نانومتر ۱۵۴۱۷۸ = λ) و β پهنای پیک در نصف ارتفاع شدت ماکزیمم (صفحات (۰۰۲)) است[۱۴]. اندازه کریستالیت بدست آمده بر اساس رابطه شرر حدود ۲۲ نانومتر می باشد.

Archive of SID



DTA-TG منحنیهای مربوط به نتایج آنالیزهای حرارتی DTA-TG در شکل (۲) آورده شده است. همان طور که در شکل نشان داده شده، آنالیز TG مشخص نمود که عملیات کلسیناسیون در محدوده دمایی کمتر از ۶۵۰ درجه سانتی گراد کاهش جرم به همراه دارد و پس از دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد کاهش جرمی مشاهده نمی شود که بیانگر اتمام مواد آلی در نمونه است. در گستره دمایی کمتر از ۱۸۰ درجه سانتی گراد آب موجود در پودر حاصل از مواد اولیه تبخیر می شود.



شکل۲. آنالیزهای حرارتی DTA-TG نانو کامپوزیت هسته- پوسته .snO_t/ZnO

منحنی DTA نشان می دهد که مشخصات نیمه هادی تنها پس از آنیل شدن در دمای بالای ۶۴۰ درجه سانتی گراد به دست می آیند، چرا که در کمتر از این دما ملکول های آلی و حلال باقی مانده می توانند به عنوان مانع در برابر انباشت و انتقال حامل های بار در باند هدایت عمل کنند. همچنین استحاله فازی از حالت آمورف به حالت کریستالی نیز در این دما اتفاق S

$$= \frac{R_a}{R_g} = \frac{G_g}{G_a}$$
 (7) معادله (7)

مکانیزم حسگری حسگرهای مقاومتی گاز بر مبنای تغییر مقاومت الکتریکی در سطح ماده است. زمانی که حسگر مقاومتی در معرض گاز اکسنده و یا کاهنده قرار میگیرد بین اکسیژنهای یونی مستقر در سطح ماده که میتوانند به صورت یونهای -۵٫، -۵ و یا -۲۰ باشند و گاز مورد شناسایی، واکنش اتفاق میافتد. افزایش و یا کاهش مقاومت سطحی حسگر در معرض گاز قرار گرفته به n-type یا p-type بودن ماده که به ترتیب دهنده و پذیرنده الکترون هستند و نوع گاز واکنش دهنده با سطح حسگر که میتواند عامل اکسنده و یا کاهنده در واکنش باشد بستگی دارد.

همانگونه که از شکل (۴) ملاحظه می شود نانوکامپوزیت هسته- پوسته SnO_r/ZnO حساسیت بالایی به متانول(۳۰=S) نشان میدهد ولی به گازهای منوکسید کربن و هیدروژن پاسخ ضعیفی نشان میدهد. این موضوع پیشنهاد میکند که نانوکامپوزیت SnO_r/ZnO یک ماده حسگر خوب برای تشخیص گازهای الکلی نظیر متانول می باشد.



شکل ۴. منحنی حساسیت نانو کامپوزیت هسته– پوسته برحسب غلظت گازهای مختلف در دمای ۲۰۰۰°.

۴- نتیجه گیری

الف) نانوکامپوزیتهای هسته- پوسته SnO_v/ZnO به روش سونوشیمیایی برای نخستین بار در کشور سنتز شد. این نانو ذرات کامپوزیتی دارای مورفولوژی کروی و شبه کروی هستند. میافتد. باید توجه شود که هیچ تغییر وزنی در دمای بالای ۹۵۰ درجه سانتی گراد وجود ندارد که بیانگر این است که دمای کلسیناسون بالای ۶۵۰ درجه سانتی گراد جهت حذف حلال و پلیمر و تجزیه استاتروی، کلرید قلع و پلی ونیل الکل به فاز خالص SnO_v/ZnO مورد نیاز است. به این ترتیب دمای مناسب کلسیناسیون بیش از ۶۵۰ درجه سانتی گراد تعیین شد و خلوص نانو کامپوزیت حاصل با آنالیز پراش اشعه ایکس تایید گردید.

برای تعیین اندازه ذرات و همچنین بررسی تشکیل ساختار و نیز تشکیل نانوکامپوزیت هسته- پوسته از آنالیز را TEM استفاده گردید. شکل (۳) تصویر حاصل از این آنالیز را نشان میدهد. با توجه به شکل (۳)، پوشش ذرات ZnO با لایهای از SnO تا حدودی قابل مشاهده است. همچنین میانگین اندازه ذرات نانو کامپوزیت در نمونه حدود ۳۰ نانومتر میباشد.



شکل۳. تصویر TEM نانو کامپوزیت هسته- پوسته ZnO/SnO_r

حساسیت نانوکامپوزیت هسته- پوسته SnO_v/ZnO نسبت به غلظتهای مختلف گازهای متانول، منوکسید کرین و هیدروژن در محدوده غلظت ۲۰ppm تا ۱۲۵۰ppm و در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد اندازهگیری و نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است. قابل ذکر است که حساسیت حسگر مقاومتی به صورت نسبت اندازه مقاومت حسگر در هوای خالص به اندازه مقاومت حسگر در هوای آلوده به گاز هدف تعریف شده است. لذا حساسیت حسگرهای مقاومتی، به صورت زیر بیان میشود که در این رابطه، R_a ، مقاومتی به گاز هدف میشود به گاز هدان به گاز هدان ایر بیان میشود که در این رابطه، م

ب) نانوکامپوزیتهای هسته- پوسته SnO_v/ZnO ستز شده به روش سونوشیمیایی دارای ساختار آمورف میباشند که باید عملیات کلسیناسیون بر روی نانوذرات انجام شود. ج) نانوکامپوزیتهای هسته- پوسته SnO_v/ZnO سنتز شده دارای میانگین اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر میباشد. د) پاسخ حسگری ذرات نانوکامپوزیت نسبت به گاز متانول بالاتر از گازهای منوکسید کربن و هیدروژن است. پس این ماده پاسخ حسگری بالاتری نسبت به الکل دارد.

مراجع

- 1. Yang, Y. , Chen, O. , Angerhofer, A., Cao, Y. C. , J. American Chemistry Soc, 128, 2006, 574.
- Liao, M. H., Hsu, C. H., Chen, D. H., J. Solid State Chemistry, 179, 2006, 2020.
- 3. Wang, Y.D., Ma, C. L., Li, H. D., Zhang, S., J. materials chemistry and physics, 107, 2008, 248.
- 4. Meng, S., Cao, Z., Fu, X., Chen, S., *Applied Surface Science*, 24, 2015, 188.
- Dong, W., Pan, F., Xu, L., Zheng, M., Haur Sow, C., Wu, K., Qin Xu, G., Chen, W., *Applied Surface Science*, 349, 2015, 279.
- 6. Della Pelle, A. M., Maliakal, A., Sidorenko, A., Thayumanavan, S., *Thin Solid Films*, 520, 2012, 6262.
- Zhang, Y.F., Qiu, L.G., Yuan, Y.P., Zhu, Y.J., Jiang, X., Xiao, J.D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 2014, 863.
- 8. Yu, Q., Zhu, J., Xu, Z., Huang, X., Sensors and Actuators B: Chemical, 213, 2015, 27.
- 9. Kim, H., Jin, C., Park, S., Lee, C., *Materials Research Bulletin*, 47, 2012, 2708.
- 10. Park, S., Ko, H., Lee, S., Kim, H., Lee, C., *Thin Solid Films*, 570, 2014, 298.
- 11. Park, S., Ko, H., Kim, S., Lee, C., Ceramics International, 40, 2014, 8305.
- 12. Hyodo, T., Yuzuriha, Y., Nakagoe, O., Sasahara, T., Tanabe, S., Shimizu, Y., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 2014, 748.
- 13. Vaezi, M.R., Sadrnezhaad, S.K., *Materials Science & Engineering B*, 140, 2007, 73.
- Culity, B.D., "Elements of X-ray diffraction", 2nd Edition, Addison-Wesley Company, U.S.A., 1978.