

# بررسی اثر حضور HPC بر حساسیت نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> برای سنجش VOCs در دمای محیط

سید امیرعباس ذکریا\*

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

## چکیده

نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> در حضور و عدم حضور هیدروکسی پروپیل سلولز طی فرآیند سه مرحله‌ای سنتز شد. تشکیل ساختار هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> توسط طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) تایید شد. نانوذرات حساسیت قابل توجهی را به ترکیبات آلی فرار در دمای اتاق و خواص سنجش انتخابی گاز را به نمایش گذاشته‌اند. نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> در غلظت ۳۴۰ ppm در حضور و عدم حضور HPC به ترتیب ۱۶ و ۱۰ واحد حساسیت نشان دادند. زمان‌های پاسخ و بازیابی و درجه حرارت سنجش پایین به عنوان دیگر خواص بهبود یافته حسگرها اندازه‌گیری شد. سازوکار سنجش نانوذرات براساس تغییر سد اتصال ناهمگن در رابط بین CeO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub> شرح داده شد.

**واژگان کلیدی:** حسگر گاز، نانوذرات اکسید فلزی نیم‌رسانا، هسته/پوسته، هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC)

## ۱ مقدمه

پیشرفت‌های صنعتی منجر به بروز مشکلات متعدد، از جمله ورود طیف گسترده‌ای از ترکیب‌های سمی به محیط زیست شده‌اند [۱-۲]، که به دلیل اثرات مضر آن‌ها بر سلامت انسان و موجودهای زنده، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده‌اند [۳-۷]. بررسی و تحقیقات پیرامون مواد سمی در محیط زیست از نقطه نظر کنترل آلودگی مهم است. از جمله آلودگی‌های مهم، ترکیبات آلی فرار سمی هستند که با توجه به انتشار سریع

در محیط، اثرات بسیار مضر بر موجودات زنده دارند [۸-۹]. بنابراین، تشخیص به موقع نشت ترکیبات آلی فرار (VOCs) و تخریب آنها برای کنترل آلودگی محیط زیست بسیار مهم است.

در این میان حسگرهای شیمیایی نقش مهمی در تشخیص آلاینده‌ها و گازهای سمی و قابل اشتعال دارند. در حال حاضر برای افزایش حساسیت و گزینش‌پذیری هدفمند حسگرهای شیمیایی تحقیقات متعددی مانند عامل‌دار کردن کاتالیزوری [۱۵-۱۱]، دوپ عنصری [۱۸-۱۶]، و تشکیل ساختارهای ناهمگن [۳۲-۱۹]، صورت گرفته است [۱۰]. تاکنون مواد مختلفی همچون TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> و ZnO [۳۶-۳۳] با ساختارهای متفاوت نانو بلور [۳۶]، نانومیله [۳۷] و نانوسیم [۳۸] به طور گسترده‌ای به عنوان حسگر شیمیایی برای تشخیص هیدروژن، کربن مونوکسید، ازن و گازهای آلی فرار [۴۰-۳۹] به کار گرفته شده‌اند. چن و همکاران، میزان حساسیت نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> را نسبت به اتانول در دماهای بالای ۲۵۰ درجه سانتیگراد در غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار داده‌اند. با توجه به توضیحات بیان شده افزودن پوسته TiO<sub>2</sub> سبب افزایش حساسیت حسگر هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> در مقایسه با CeO<sub>2</sub> برهنه، نسبت به اتانول شده است. همچنین سازوکار پاسخ دهی براساس اتصالات p-n در نیم‌رساناها مورد بررسی قرار گرفته است [۴۱]. با توجه به سازوکار پاسخ، به نظر می‌رسد، افزایش تخلخل هسته یا پوسته بتواند حساسیت حسگر را افزایش دهد.

در این تحقیق از امولسیفایر هیدروکسی پروپیل سلولز<sup>۱</sup> (HPC) به منظور ایجاد تخلخل در پوسته در ساختار هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> استفاده شده و اثر آن در افزایش حساسیت حسگر

1. Volatile Organic Compounds  
 2. Hydroxypropyl cellulose

۱۰۰ mL آب مقطر تحت اختلاط شدید آماده شد. نمونه‌های سل  $\text{TiO}_2$  تهیه شده در مرحله قبل که بصورت تعلیق کلوییدی کدر بودند، طی ۱/۵ ساعت در  $29 \pm 3^\circ\text{C}$  به آن اضافه شدند. محلول کلوییدی بدست آمده به مدت ۳ ساعت در همان دما هم زده و در دمای اتاق به مدت ۲/۵ ساعت قرار داده شد. رسوب به وسیله سانتریفیوژ جداسازی و با آب مقطر و اتانول بدون آب شستشو داده شد. به منظور بدست آوردن پوسته بلوری  $\text{TiO}_2$ ، رسوب به مدت ۶ ساعت در دمای  $36^\circ\text{C}$  تحت جریان مخلوط گازهای  $\text{Ar}/\text{H}_2$  و پس از آن به مدت ۲ ساعت در  $60^\circ\text{C}$  تحت جریان هوا حرارت داده شد. پودر بدست آمده توسط پراش اشعه X (XRD) با استفاده از دستگاه D4-ENDEAVOR با تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) در محدوده  $2\theta$  از  $10-70^\circ\text{C}$  با سرعت اسکن  $4^\circ/\text{min}$  مشخصه یابی شد. آنالیز EDS توسط Cambridge S360 بدست آمد. مورفولوژی و ساختار هندسی نمونه‌های سنتز شده توسط FESEM (S4160, Hitachi, Japan) بررسی شد.

### ساخت حسگرهای نانوذرات هسته/پوسته

ساختار حسگر و محفظه تست در شکل ۱a نشان داده شده است. دو نوع نانوذره هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  توسط اتانول بدون آب به صورت خمیری درآمده و بر روی سطح الکتروود قرار داده شدند. پاسخ حسگرهای گاز نسبت به اتانول و متانول و ۲-پروپانول در محفظه طراحی شده مورد آزمایش قرار گرفت. در آن از ترکیب سیستم تست گاز و یک دیتالاگر برای اندازه‌گیری تغییرات هدایت حسگر استفاده شده است. نمودار شماتیک اصول اندازه‌گیری الکتریکی پاسخ حسگر در شکل ۱b نشان داده شده است. در مدار پتانسیل ثابت ۵V اعمال شده، این درحالی است که دیتالاگر حساسیت را برحسب تغییرات مقاومت (یا هدایت) به صورت تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌کند.  $R_L$  نشان‌دهنده مقاومت ثابت و  $R_g$  مقاومت حسگر بوده که در برابر اتمسفر اتانول قرار می‌گیرد. افت ولتاژ ( $V_s$ ) در مقاومت  $R_L$  را می‌توان توسط دیتالاگر اندازه‌گیری نمود. 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. جریان ثابتی از گاز آرگون ( $50 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ ) به عنوان گاز حامل استفاده شد. اندازه‌گیری حساسیت در  $25^\circ\text{C}$  در سیستم با شرایط پایدار صورت گرفت.

نسبت به ترکیبات آلی فرار همراه با بررسی سازوکار پاسخ‌دهی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲ بخش تجربی

### مواد و تجهیزات

مواد تیتانیوم تتراایزوپروپوکساید (TTIP) به عنوان پیش ماده تیتان، نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ ) به عنوان کاتالیزور،  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  به عنوان منبع سریم، آب مقطر به عنوان عامل هیدرولیز کننده و عامل پلیمری فرار<sup>۲</sup> HPC (PFA) از شرکت مرک تهیه و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مجدد، استفاده شدند.

### روش آزمایش

#### آماده‌سازی پودر $\text{CeO}_2$

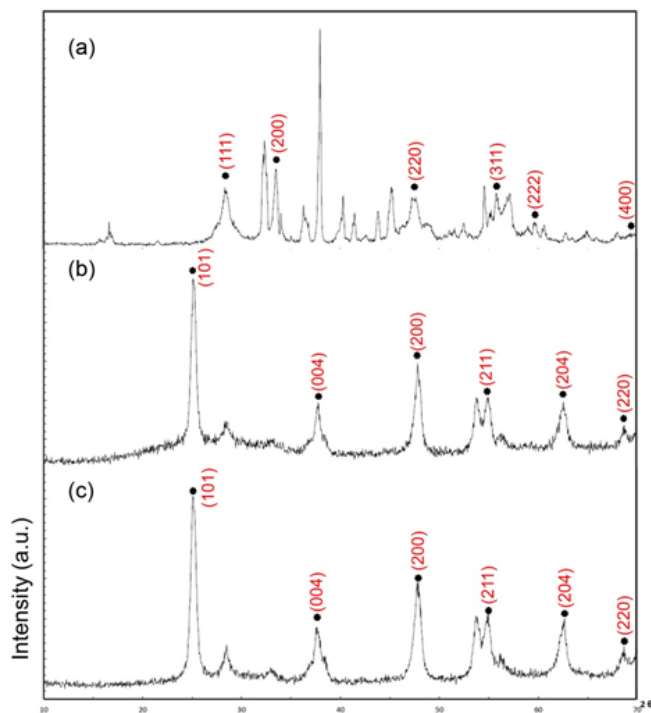
از  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  به عنوان منبع سریم بر طبق روش چن و همکاران استفاده شد [۴۱]. نانوذرات  $\text{CeO}_2$  با روش هیدروترمال سنتز شد. در این روش ۵ mL از محلول  $0.4\text{M Ce}(\text{NO}_3)_2$  به صورت قطره قطره به مقدار مشخصی از محلول تازه تهیه شده سود تحت اختلاط شدید افزوده شد. پس از آن مخلوط به ظرف تفلونی با ظرفیت ۷۰ mL منتقل و در یک اتوکلاو فولادی ضد زنگ قرار گرفت. در نهایت اتوکلاو در کوره الکتریکی با سیستم کنترل درجه حرارت و تحت عملیات حرارتی در  $120^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از عملیات حرارتی اتوکلاو به آرامی در دمای اتاق سرد و پس از سانتریفیوژ، رسوب حاصله با آب مقطر و اتانول بدون آب شستشو داده شده و در هوا خشک گردید. در این مرحله پودر نانوذرات  $\text{CeO}_2$  بدست آمد.

#### آماده‌سازی سل‌های $\text{TiO}_2$

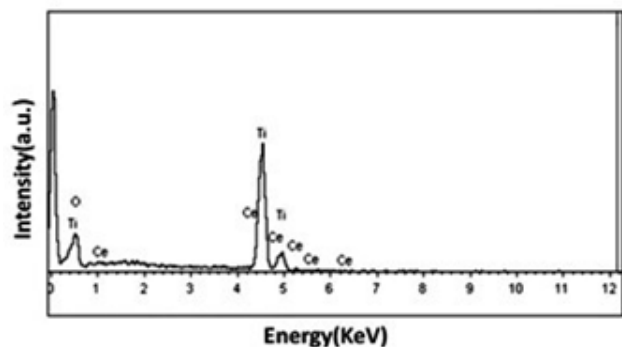
دو محلول سل  $\text{TiO}_2$  آماده گردید. محلول ۱ شامل اتانول، نیتریک اسید و آب (با نسبت مولی  $\text{EtOH}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 0.04/0.2/1$ ) و محلول ۲ شامل TTIP و اتانول (با نسبت مولی  $\text{TTIP}/\text{EtOH} = 1/0.13$ ) بود (محلول ۲ به دو صورت یکی (a) حاوی پلیمر HPC و دیگری (b) بدون پلیمر HPC آماده شد). محلول ۱ به ۲ تحت اختلاط شدید به مدت ۱ ساعت اضافه گردید. در این مرحله دو محلول سل  $\text{TiO}_2$  یکی حاوی HPC و دیگری بدون HPC آماده شد.

#### آماده‌سازی نانوذرات هسته/پوسته $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

کلویید نانوذرات  $\text{CeO}_2$  توسط اختلاط ۰/۷۵ g پودر  $\text{CeO}_2$  در

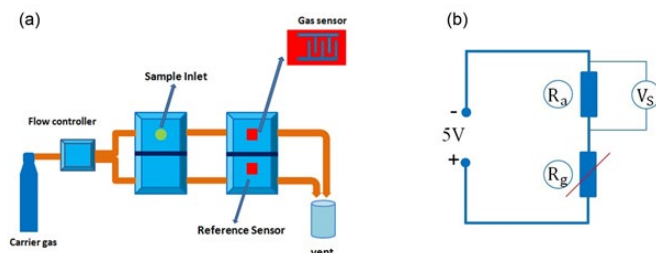


**شکل ۲** الگوی XRD نانوذرات (a) نانوذرات هسته  $\text{CeO}_2$ ، (b) نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  بدون حضور HPC و (c) نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  در حضور HPC



**شکل ۳** طیف EDS نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

که نانوکامپوزیت‌ها متشکل از عناصر Ti و O هستند. تصاویر FESEM در شکل ۴ نشان داده شده است. در شکل ۴a نانوذرات هسته  $\text{CeO}_2$  نشان داده شده که دارای پراکندگی اندازه ذرات یکنواختی است. تصاویر ۴b و ۴c به ترتیب مربوط به نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  سنتز شده بدون استفاده از HPC و با استفاده از HPC هستند. نانوشکاف‌هایی که بین ذرات در تصویر ۴c دیده می‌شود ناشی از حضور پلیمر HPC بوده که در دمای  $600^\circ\text{C}$  به طور کامل به آب و کربن دی‌اکسید تبدیل شده است، و نتیجه آن ایجاد نانو ساختار متخلخل مشاهده شده می‌باشد. اندازه متوسط ذرات آئیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  در شکل ۴ نشان



**شکل ۱** شماتیک (a) سیستم سنجش و (b) مدار الکتریکی اندازه‌گیری عملکرد سنسور گاز

### ۳ نتایج و بحث

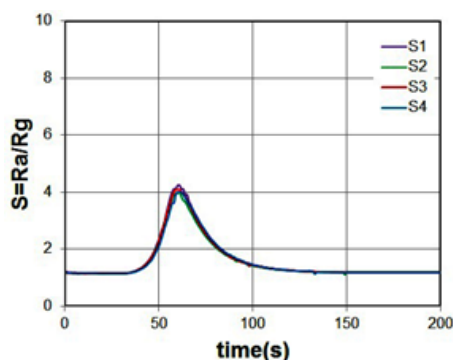
#### ۳-۱ بررسی ساختار نانوذرات $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

فاز ساختاری نانوذرات هسته  $\text{CeO}_2$  و هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  با توجه به الگوهای XRD نشان داده شده در شکل ۲ تعیین گردید. تمام قله‌های الگو بر طبق اندیس میلر برای  $\text{CeO}_2$  عبارتند از: (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲) و (۴۰۰) به ترتیب در  $2\theta$  های برابر با  $28.19^\circ$  -  $33.74^\circ$  -  $47.75^\circ$  -  $57.04^\circ$  -  $59.52^\circ$  و  $69.4^\circ$ . قله‌های الگو XRD نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  عبارتند از: (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۰۴) و (۲۲۰) به ترتیب در  $2\theta$  های برابر با  $25.32^\circ$  -  $37.81^\circ$  -  $47.84^\circ$  -  $55.10^\circ$  و  $62.32^\circ$  و  $68.74^\circ$ .

تمام قله‌های پراش در الگوی XRD نشان داده شده در شکل ۲a با فاز بلوری مکعبی خالص داده‌های استاندارد سریا (ساختار فلوریت JCPDS NO. 34-0349) مطابقت دارد. نانوذرات  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  دارای دو مجموعه قله است. یک مجموعه مربوط به فاز آناتاز  $\text{TiO}_2$  ( $2\theta = 25.32^\circ$ ) و مجموعه دیگر مربوط به  $\text{CeO}_2$  است. بر طبق شکل ۲b قله‌های پراش نمایه شده سریا با ساختار فلوریت در نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  به شدت کوچک‌تر شده است. این کاهش شدت قله نانوذرات  $\text{CeO}_2$  را می‌توان با پوشش دهی توسط نانوذرات  $\text{TiO}_2$  مرتبط دانست. الگوی XRD در صورت حضور و عدم حضور پلیمر HPC تفاوت قابل ملاحظه‌ای را ارائه نمی‌دهد همان‌طور که در شکل ۲b و ۲c نشان داده شده است. این عدم تفاوت مربوط به مرحله عملیات حرارتی نمونه‌های هسته/پوسته است. طی این فرآیند پلیمر آلی فرار HPC در دمای بالا به طور کامل به آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود.

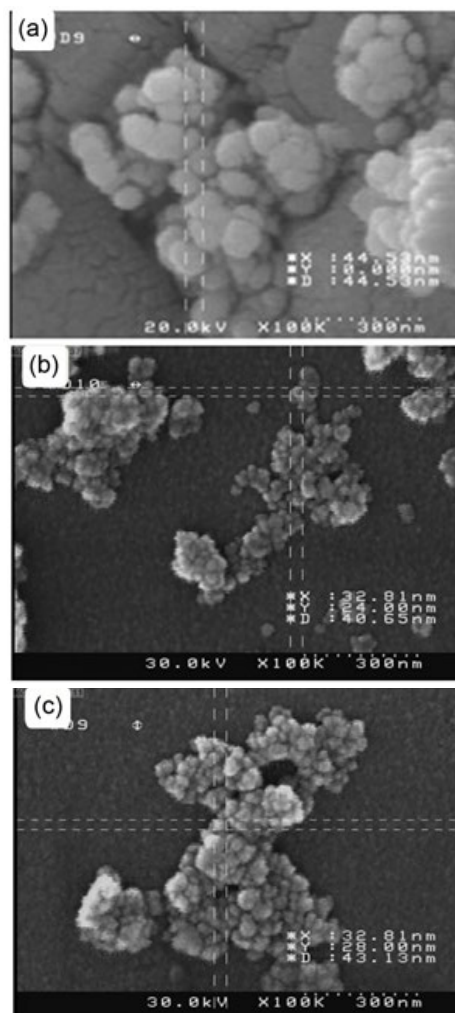
آنالیز EDS به منظور بررسی بیشتر نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت که در شکل ۳ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده نمود

بوده نسبت به میزان نمونه تزریقی حساسیت قابل توجهی را نشان نداده‌اند. با پوشش دهی نانوذرات  $\text{CeO}_2$  توسط  $\text{TiO}_2$  و ایجاد ساختار هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  به دلیل خاصیت کاتالیستی  $\text{TiO}_2$ ، حساسیت حسگر بهبود یافته است. افزودن عامل پلیمری و ایجاد نانوحفره‌ها بین ذرات پوسته  $\text{TiO}_2$ ، سبب افزایش سطح ویژه پوسته شده و در نتیجه مولکول‌های اکسیژن راحت‌تر نفوذ کرده و الکترون‌های هسته را به دام انداخته و مقاومت حسگر افزایش می‌یابد. چنانچه گازهای احیاکننده با این حسگر در تماس قرار گیرند، الکترون‌های به تله افتاده آزاد شده و به توده باز می‌گردند و در نتیجه مقاومت حسگر کاهش می‌یابد. به دلیل این امر، تغییر مقاومت حسگر بیش از پیش شده و در نتیجه حساسیت به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. این افزایش در غلظت‌های بالاتر نمونه، همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده، قابل توجه است. در شکل ۶ پاسخ دینامیکی نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  در حضور و عدم حضور پلیمر HPC آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  نسبت به غلظت‌های ۲۰-۴۶۰ ppm از گاز اتانول نشان داده شده است. لازم به ذکر است که اتانول یک گاز کاهنده بوده و برای گازهای کاهنده پاسخ به صورت  $S = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{gas}}}$  تعریف می‌شود. همچنین حسگر سنتز شده با پلیمر نسبت به حسگر بدون پلیمر دارای پاسخ قوی‌تری است که می‌توان آن را به ایجاد تداخل بین ذرات مرتبط دانست.



شکل ۵ | پاسخ نانوذرات سریا برهنه در دمای محیط نسبت به ۳۴۰ ppm از اتانول

داده شده است. اندازه متوسط ذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  بدون HPC در حدود ۳۲nm بوده، و این در حالی است که در نمونه هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  که در حضور HPC سنتز شده اندازه ذرات در حدود ۳۲nm باقی مانده، و تنها تفاوت مشاهده شده کاهش تجمع ذرات و ایجاد نانوشکاف است.



شکل ۴ | تصاویر FESEM (a) نانوذرات هسته  $\text{CeO}_2$ ، (b) نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  بدون حضور HPC و (c) نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  در حضور HPC

### ۲-۳ عملکرد حسگر

حساسیت نانوذرات هسته/پوسته  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  برای سه ماده آلی فرار شامل متانول، اتانول و ۲-پروپانول در غلظت‌های مختلف و در دمای محیط مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی اثر پوسته بر روی حساسیت حسگر، نانوذرات  $\text{CeO}_2$  برهنه تحت شرایط پایدار مورد استفاده قرار گرفت. بر طبق شکل ۵ حسگر نانوذرات برهنه  $\text{CeO}_2$  به دلیل آنکه دارای مقاومت ذاتی بالایی

حساسیت نسبت به اتانول چشمگیرتر می‌باشد. به منظور بدست آوردن ارزیابی دقیق از عملکرد حسگرهای سنتز شده، حساسیت آنها نسبت به کربن تتراکلرید، دی کلرومتان، ۱، ۲- دی کلرواتان و تتراهیدروفوران مورد ارزیابی قرار گرفت ولی حسگرها هیچ گونه حساسیتی نسبت به مواد مذکور ارائه نداده‌اند.

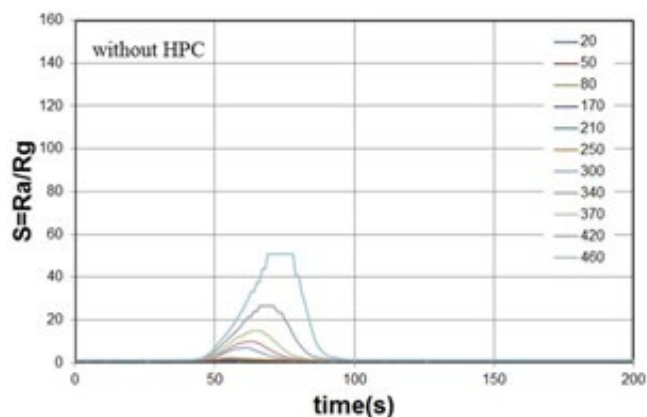
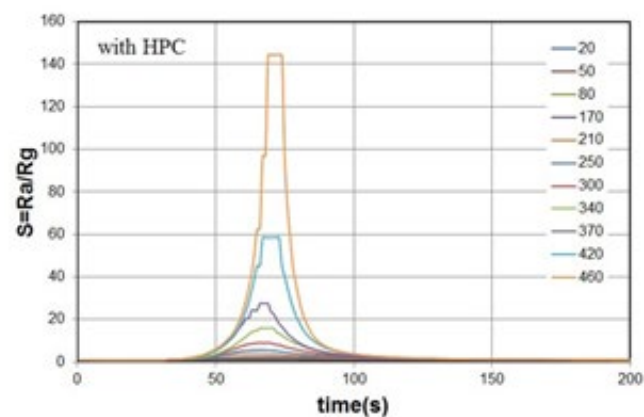
زمان‌های پاسخ و بازیابی به محرک‌های مختلف یکی از پارامترهای مهم کاربرد یک حسگر محسوب می‌گردد. زمان‌های پاسخ و بازیابی کوتاه‌تر، توانایی حسگر را در ایجاد پاسخ مستقل نسبت به محرک‌های پی‌درپی نشان می‌دهد. این ویژگی‌ها برای نمونه‌های مورد آزمایش در غلظت ۳۴۰ ppm اندازه‌گیری و در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به داده‌های بدست آمده مشخص می‌گردد که حضور پلیمر HPC تاثیر قابل توجهی بر میزان حساسیت داشته (شکل ۶ را ملاحظه نمایید)، اما بر میزان زمان‌های پاسخ (rest) و بازیابی (rect) تغییر قابل توجهی ایجاد نکرده است. براساس داده‌های بدست آمده متانول سریع‌ترین جزئیات و ۲- پروپانول آهسته‌ترین زمان پاسخ را ارائه داده‌اند. جزئیات بیشتر پیرامون علت آن در قسمت سازوکار بیان شده است.

**جدول ۱** زمان‌های پاسخ و بازیابی سنسورها برای نمونه‌های مختلف

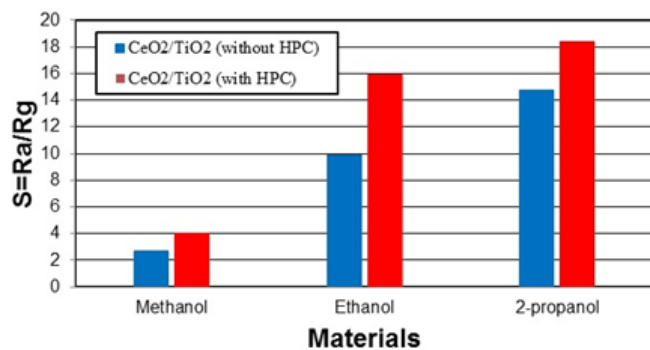
Materials	Methanol		Ethanol		۲-Propanol	
	res <sub>1</sub>	rec <sub>1</sub>	res <sub>1</sub>	rec <sub>1</sub>	res <sub>1</sub>	rec <sub>1</sub>
with HPC	۱۷	۱۱۵	۲۹	۱۰۷	۳۱	۸۸
without HPC	۱۸	۹۱	۲۸	۷۵	۳۳	۶۸

● rest: Response time (s), rec: Recovery time (s)

تکرارپذیری پاسخ حسگر یکی از پارامترهایی است که اعتماد به اندازه‌گیری را سبب می‌شود. برای مطالعه این ویژگی، حساسیت حسگر نسبت به اتانول چهار مرتبه در غلظت یکسان تکرار شد. نتایج، تکرارپذیری مناسبی (شکل ۸) را با درصد برابر با ۰/۷۱۲ برای نانوذرات هسته/پوسته  $CeO_2/TiO_2$  در حضور پلیمر HPC و ۲/۹۳۸ را برای نانوذرات هسته/پوسته  $CeO_2/TiO_2$  در عدم حضور پلیمر HPC نشان داده است.



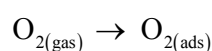
**شکل ۶** نمودارهای حساسیت سنسورها نسبت به غلظت‌های مختلف اتانول در دمای محیط



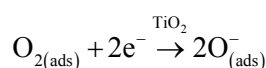
**شکل ۷** میزان حساسیت سنسورها نسبت به سه نمونه تزریقی در غلظت ۳۴۰ ppm در دمای محیط

در شکل ۷ قیاس کلی بین میزان حساسیت حسگر نسبت به اتانول و متانول و ۲- پروپانول در غلظت ۳۴۰ ppm نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است حسگر نسبت به ۲- پروپانول دارای پاسخ قوی‌تری می‌باشد که دلیل آن در قسمت بررسی سازوکار توضیح داده شده است. شایان ذکر است، در تمامی نمونه‌ها (اتانول، متانول و ۲- پروپانول) حساسیت حسگر ساخته شده در حضور پلیمر HPC حساسیت بیشتری نسبت به ساخت حسگر بدون استفاده از پلیمر از خود نشان داده است. اما این تغییر

به خوبی مشخص شده است که مشخصه سنجش توسط  $\text{CeO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  تغییر مقاومت سطح است. گونه‌ها و مقدار اکسیژن جذب شیمیایی شده روی سطح برای تغییر در مقاومت بسیار مهم هستند. یک حسگر ابتدا در برابر هوا قرار می‌گیرد، که طی آن اکسیژن می‌تواند بر روی سطح جذب شده و به عنوان یک تله برای الکترون‌های باند هدایت  $\text{TiO}_2$  عمل کند. با توجه به مدل wolkenstein مولکول‌های اکسیژن خنثی جذب شده بر روی سطح نیم‌رسانا تا حدی به یون‌های  $\text{O}^-$  یونیزه شده که سبب افزایش مقاومت و تغییر بار سطحی نیمه‌هادی و ایجاد ناحیه تخلیه می‌شود [۴۵]. فرآیند جذب را می‌توان به شرح زیر بیان نمود.

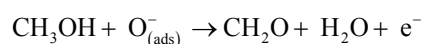


نقش فوتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  کاملا شناخته شده است [۴۱]. بنابراین می‌تواند به صورت کاتالیست عمل کرده و سبب تفکیک مولکول‌های اکسیژن روی حسگر گردد و در نتیجه مقدار مولکول‌های اکسیژن جذب سطحی شده را به شدت افزایش دهد.

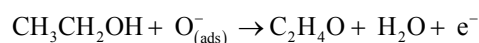


اکسیژن جذب شده می‌تواند لایه تخلیه را ایجاد کرده و باند روی سطح را خم کند، که در نتیجه آن انرژی سد اتصال افزایش می‌یابد. در نتیجه مقاومت حسگر  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  افزایش خواهد یافت. سازوکار واکنش در نتیجه افزودن نمونه‌ها را می‌توان به صورت زیر نوشت:

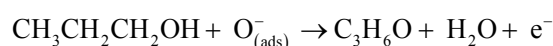
متانول



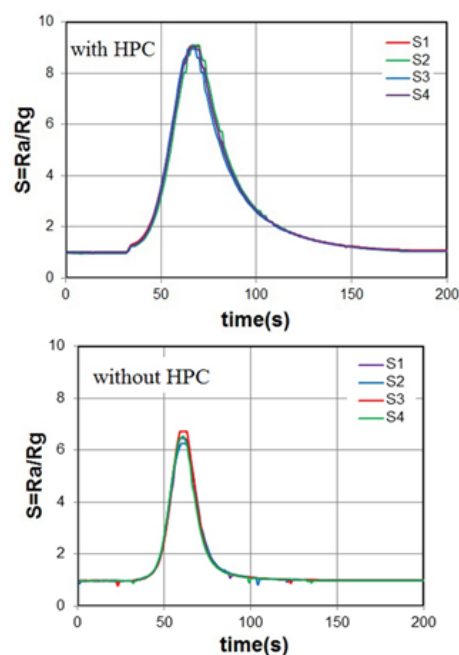
اتانول



۲- پروپانول



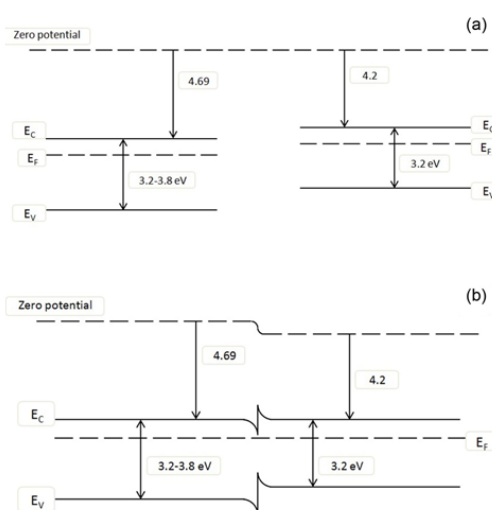
با توجه به واکنش‌های ارائه شده زمان پاسخ و بازیابی تحت تاثیر طول زنجیره کربنی محصول قرار دارد. به این معنی که با طول شدن زنجیره بر میزان زمان پاسخ افزوده شده و از میزان زمان بازیابی کاسته شده است. نکته دیگری که می‌توان مورد



شکل ۸ | منحنی تکرارپذیری سنسورها نسبت به ۳۰۰ ppm از اتانول در دمای محیط

### ۳-۳ سازوکار پاسخ

می‌توان ترازهای انرژی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  را به صورت شکل ۹ a نشان داد. همان گونه که در شکل مشخص است تابع کار  $\text{TiO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  به ترتیب برابر با  $4/2$  و  $4/69$  الکترون ولت است [۴۴-۴۲]. توجه به این نکته ضروری است که  $\text{CeO}_2$  علی‌رغم آنکه نیم‌رسانا نوع n است، در طول فرآیند به دلیل آزاد سازی الکترون، تعداد حفره‌های آن افزایش یافته و به نیم‌رسانا نوع p تبدیل می‌شود. لذا می‌توان هنگام قرار گرفتن این دو ماده در کنار هم به فرم هسته/پوسته، ترازهای انرژی در مرز بین دانه‌ها را به صورت شکل ۹ b نشان داد.



شکل ۹ | ترازهای انرژی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  (a) و اتصال ناهمگن  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  (b)

## مراجع

- [1] R.K. Jain, M. Kapur, S. Labana, B. Lal, P.M. Sharma, D. Bhattacharya and I.S. Thakur, "Microbial diversity: Application of micro-organisms for the biodegradation of xenobiotics", *Curr. Sci.*, vol. 89, pp. 101-112, 2005.
- [2] S.E. Stanca, I.C. Popescu and L. Oniciu, "Biosensors for phenol derivatives using biochemical signal amplification", *Talanta*, vol. 61, pp. 501-507, 2003.
- [3] S.B. Khan, M.M. Rahman, E.S. Jang, K. Akhtar and H. Han, "Special susceptible aqueous ammonia chemi-sensor: Extended applications of novel UV-curable polyurethane-clay nanohybrid", *Talanta*, vol. 84, pp. 1005-1010, 2011.
- [4] M.M. Rahman, S.B. Khan, A. Jamal, M. Faisal and A.M. Asiri, "Fabrication of a methanol chemical sensor based on hydrothermally prepared  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co doped SnO<sub>2</sub> nanocubes", *Talanta*, vol. 95, pp. 18-24, 2012.
- [5] M.M. Rahman, A. Jamal, S.B. Khan and M. Faisal, "Fabrication of chloroform sensor based on hydrothermally prepared low-dimensional  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles", *Superlat. Microstruc.*, vol. 50, pp. 369-376, 2011.
- [6] S.B. Khan, M. Faisal, M.M. Rahman and A. Jamal, "Low-temperature growth of ZnO nanoparticles: Photocatalyst and acetone sensor", *Talanta*, vol. 85, pp. 943-949, 2011.
- [7] M. Faisal, S.B. Khan, M.M. Rahman, A. Jamal, A.M. Asiri and M.M. Abdullah, "Synthesis, characterizations, photocatalytic and sensing studies of ZnO nanocapsules", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 58, pp. 672-677, 2011.
- [8] M. Faisal, S.B. Khan, M.M. Rahman, A. Jamal, K. Akhtar and M.M. Abdullah, "Role of ZnO-CeO<sub>2</sub> Nanostructures as a Photo-catalyst and Chemi-sensor", *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 27, Issu. 7, pp. 594-600, 2011.
- [9] M.M. Rahman, A. Jamal, S.B. Khan and M. Faisal, "Highly sensitive ethanol chemical sensor based on Ni-doped SnO<sub>2</sub> nanostructure materials", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 28, pp. 127-134, 2011.
- [10] B. Huang, C. Zhao, M. Zhang, Z. Zhang, E. Xie, J. Zhou and W. Han, "Doping effect of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on structural and ethanol-sensing characteristics of ZnO nanotubes fabricated by electrospinning", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 349, pp. 615-621, 2015.

توجه قرار داد تشدید داخلی ۲- پروپانول به دلیل وجود شاخه جانبی در ساختار نمونه بوده که بر میزان حساسیت مورد انتظار تاثیر گذاشته است. با افزودن پلیمر HPC و ایجاد نانو تخلخل بر میزان سطح ویژه و تماس سطحی حسگر افزوده خواهد شد که تاثیر آن را می توان بر افزایش میزان حساسیت حسگر مشاهده نمود.

## ۴ نتیجه گیری

به طور خلاصه، با موفقیت نانوساختارهای بلوری CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> هسته/پوسته در حضور و عدم حضور HPC از طریق فرآیند سه مرحله ای آماده شد. این نانوساختارها در حضور HPC افزایش خواص سنجش اتانول از جمله پاسخ قوی و تکرارپذیری خوب را در مقایسه با نانوذرات CeO<sub>2</sub> برهنه و CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> بدون HPC به نمایش گذاشته اند. سازوکار پاسخ دهی حسگرها در دمای محیط با نظریه اتصال نیمه هادی های ناهمگن منطبق بوده و توجیه پذیر است. بنابراین افزایش خواص سنجش را می توان به تغییر سطح ویژه نانوذرات نسبت داد. نتایج نشان دادند که استفاده از عامل پلیمری فرار برای افزایش بهره وری از حسگرهای گاز بسیار امیدوارکننده است.

## تشکر و قدردانی

نویسنده از باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان و مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی<sup>(ه)</sup> شهرری به پاس کمک های با ارزش آن ها سپاسگذار است.

- [11] A. Kolmakov, D.O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer and M. Moskovits, "Enhanced Gas Sensing by Individual SnO<sub>2</sub> Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles", *Nano Lett.*, vol. 5, pp. 667-673, 2005.
- [12] F. Huang, Y.Y. Chen and T.T. Wu, "A room temperature surface acoustic wave hydrogen sensor with Pt coated ZnO nanorods", *Nanotechnology*, vol. 20, pp. 065501, 2009.
- [13] J. Schalwig, G. Müller, U. Karrer, M. Eickhoff, O. Ambacher, M. Stutzmann, L. Görgens, and G. Dollinger, "Hydrogen response mechanism of Pt-GaN Schottky diodes", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 1222, 2002.
- [14] M. Penza, C. Martucci and G. Cassano, "NOx gas sensing characteristics of WO<sub>3</sub> thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers", *Sens. Actuators B*, vol. 50, pp. 52-59, 1998.
- [15] X. Xue, Z. Chen, C. Ma, L. Xing, Y. Chen, Y. Wang and T. Wang, "One-Step Synthesis and Gas-Sensing Characteristics of Uniformly Loaded Pt@SnO<sub>2</sub> Nanorods", *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 3968-3972, 2010.
- [16] S. Gupta, S.V.N.T. Kuchibhatla, M.H. Engelhard, V. Shutthanandan, P. Nachimuthu, W. Jiang, L.V. Saraf, S. Thevuthasan and S. Prasad, "Influence of samaria doping on the resistance of ceria thin films and its implications to the planar oxygen sensing devices", *Sens. Actuators B*, vol. 139, pp. 380-386, 2009.
- [17] N. Izu, T. Itoh, W. Shin, I. Matsubara and N. Murayama, "The effect of hafnia doping on the resistance of ceria for use in resistive oxygen sensors", *Sens. Actuators B*, vol. 123, pp. 407-412, 2007.
- [18] C. Pijolat, G. Tournier and J.P. Viricelle, "Detection of CO in H<sub>2</sub>-rich gases with a samarium doped ceria (SDC) sensor for fuel cell applications", *Sens. Actuators B*, vol. 141, pp. 7-12, 2009.
- [19] G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, S. Capone and P. Siciliano, "A study of the catalytic activity and sensitivity to different alcohols of CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films", *Sens. Actuators B*, vol. 111-112, pp. 78-83, 2005.
- [20] G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, S. Capone and P. Siciliano, "Methanol gas-sensing properties of CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films", *Sens. Actuators B*, vol. 114, pp. 687-695, 2006.
- [21] S.A. Ghom, C. Zamani, S. Nazarpour, T. Andreu and J.R. Morante, "Oxygen sensing with mesoporous ceria-zirconia solid solutions", *Sens. Actuators B*, vol. 140, pp. 216-221, 2009.
- [22] J.H. Lee, "Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview", *Sens. Actuators B*, vol. 140, pp. 319-336, 2009.
- [23] N.V. Hieu, H.R. Kim, B.K. Ju and J.H. Lee, "Enhanced performance of SnO<sub>2</sub> nanowires ethanol sensor by functionalizing with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Sens. Actuators B*, vol. 133, pp. 228-234, 2008.
- [24] U.S. Choi, G. Sakai, K. Shimano and N. Yamazoe, "Sensing properties of Au loaded SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites to CO and H<sub>2</sub>", *Sens. Actuators B*, vol. 107, pp. 397-401, 2005.
- [25] S. Si, C. Li, X. Wang, Q. Peng and Y. Li, "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO core-shell nanorods for gas sensors", *Sens. Actuators B*, vol. 119, pp. 52-56, 2006.
- [26] Y.J. Chen, C.L. Zhu, L.J. Wang, P. Gao, M.S. Cao and X.L. Shi, "Synthesis and enhanced ethanol sensing characteristics of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> core-shell nanorods", *Nanotechnology*, vol. 20, pp. 045502, 2009.
- [27] C.L. Zhu, Y.J. Chen, R.X. Wang, L.J. Wang, M.S. Cao and X.L. Shi, "Synthesis and enhanced ethanol sensing properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Heteronanostructures", *Sens. Actuators B*, vol. 140, pp. 185-189, 2009.
- [28] Y.J. Chen, C.L. Zhu, X.L. Shi, M. Cao and H. Jin, "The synthesis and selective gas sensing characteristics of SnO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical nanostructures", *Nanotechnology*, vol. 19, pp. 205603, 2008.
- [29] X. Xue, L. Xing, Y.J. Chen, S. Shi, Y. Wang and T. Wang, "Synthesis and H<sub>2</sub>S Sensing Properties of CuO-SnO<sub>2</sub> Core/Shell PN-Junction Nanorods", *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 12157-12160, 2008.



- [30] Y.J. Chen, C.I. Zhu and T. Wang, "The enhanced ethanol sensing properties of multi-walled carbon nanotubes/SnO<sub>2</sub> core/shell nanostructures", *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 3012–3017, 2006.
- [31] Y.J. Chen, C. L. Zhu and G Xiao, "Reduced-temperature ethanol sensing characteristics of flower-like ZnO nanorods synthesized by a sonochemical method", *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 4537–4541, 2006.
- [32] J. Gong, Y. Li, Z. Hu, Z. Zhou and Y. Deng, "Ultrasensitive NH<sub>3</sub> Gas Sensor from Polyani-line Nanograin Enchased TiO<sub>2</sub> Fibers", *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 9970–9974, 2010.
- [33] M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim and P. Yang, "Photochemical Sensing of NO<sub>2</sub> with SnO<sub>2</sub> Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, pp. No. 13, 2002.
- [34] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia and G. Sberveglieri, "Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors", *Sens. Actuators B*, vol. 65, pp. 260–263, 2000.
- [35] M. Yang, D. Wang<sup>1</sup>, L. Peng, T. Xie and Y. Zhao, "Photoelectric response mechanisms dependent on RuN<sub>3</sub> and CuPc sensitized ZnO nanoparticles to oxygen gas", *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 4567–4571, 2006.
- [36] T.Y. Yang, H.M. Lin, B.Y. Wei, C.Y. Wu and C.K. Lin, "UV enhancement of the gas sensing properties of nano-TiO<sub>2</sub>", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 48-54, 2003.
- [37] G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumasa, G. Kiriakidis and N. Katsarakis, "Ozone sensing properties of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique", *Sens. Actuators B*, vol. 124, pp. 187–191, 2007.
- [38] P. Feng, X. Y. Xue, Y. G. Liu, Q. Wan, and T. H. Wang, "Achieving fast oxygen response in individual β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires by ultraviolet illumination", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 112114, 2006.
- [39] L. Peng, D. Wang, M. Yang, T. Xie and Q. Zhao, "The characteristic of photoelectric gas sensing to oxygen and water based on ZnO nanoribbons at room temperature", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 2856–2860, 2008.
- [40] B.P.J. de Lacy Costello, R.J. Ewen, N.M. Ratcliffe and M. Richards, "Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles", *Sens. Actuators B*, vol. 134, pp. 945–952, 2008.
- [41] Y.J. Chen, G. Xiao, T.S. Wang, F. Zhang, Y. Ma, P. Gao, C.L. Zhu, E. Zhang, Z. Xu and Q.H. Li, "Synthesis and enhanced gas sensing properties of crystalline CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanorods", *Sens. Actuators B*, vol. 156, pp. 867–874, 2011.
- [42] C. Wang, C. Shao, X. Zhang, Y. Liu, "SnO<sub>2</sub> Nanostructures-TiO<sub>2</sub> Nanofibers Heterostructures: Controlled Fabrication and High Photocatalytic Properties", *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 7261–7268, 2009.
- [43] A. Pfau, K.D. Schierbaum, W. Göpel, "The electronic structure of CeO<sub>2</sub> thin films: the influence of Rh surface dopants", *Surf. Sci.*, vol. 331-333, pp. 1479-1485, 1995.
- [44] T. Yu, B. Lim, Y. Xia, "Aqueous-Phase Synthesis of Single Crystal Ceria Nanosheets", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, pp. 4484–4487, 2010.
- [45] A. Bejaoui, J. Guerin, K. Aguir, "Modeling of a p-type resistive gas sensor in the presence of a reducing gas", *Sens. Actuators B*, vol. 181, pp. 340–347, 2013.

# Investigation of HPC on the Sensitivity of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell Nanoparticles for VOCs Sensing at Room Temperature

Seyed Amirabbas Zakaria

Young researchers and elite club, Yadegare Imam Khomeini (RAH)  
shahr rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

## Abstract

Crystalline CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles with and without hydroxypropyl cellulose were synthesized via a three-step process. The CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell structure formation was confirmed by x-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The nanoparticles exhibited notable sensitivity to volatile organic compounds at room temperature and selective gas sensing properties. CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles were showed at 340ppm of ethanol with and without HPC sensitivity 16 and 10 units, respectively. Short response and recovery times and low temperature sensing were measured as other improvement properties of the sensors. The sensing mechanism nanoparticles were explained based on the change of the heterojunction barrier formed at the interface of CeO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>.

## Keywords

Gas sensor; metal oxide semiconductor nanoparticles; core/shell; hydroxypropyl cellulose (HPC)