Archive of SID

نانومقياس

# بررسی اثر حضور HPC بر حساسیت نانوذرات هسته/پوسته CeO2/TiO2 برای سنجش VOCs در دمای محیط

سيد اميرعباس ذكريا\*

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

#### چکیدہ

نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> در حضور و عدم حضور هیدروکسیپروپیل سلولز طی فرآیند سه مرحله ای 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 گذاشته اند. نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> در غلظت mpr در نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> در غلظت mpr در دادند. زمان های پاسخ و بازیابی و درجه حرارت سنجش پایین به عنوان دیگر خواص بهبود یافته حسگرها اندازه گیری شد. سازوکار سنجش نانوذرات براساس تغییر سد اتصال ناهمگن در رابط بین ,CeO و CeO تره دره 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 [۲–۱]، که به دلیل اثرات مضر آنها بر سلامت انسان و موجودهای زنده، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نمودهاند[۲–۳]. 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 مضری بر موجودات زنده دارند [۹–۸]. 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 آلاینده ها و گازهای سمی و قابل اشتعال دارند. در حال حاضر برای افزایش حساسیت و گزینش پذیری هدفمند حسگرهای شیمیایی تحقيقات متعددي مانند عاملدار كردن كاتاليزوري [١٥-١١]، دوپ عنصری [۱۸–۱۶]، و تشکیل ساختارهای ناهمگن [۳۳-١٩]، صورت گرفته است [١٠]. تاکنون مواد مختلفی همچون SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> و SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 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  $CeO_2/TiO_2$  را نسبت به اتانول در دماهای بالای ۲۵۰ پوسته درجه سانتیگراد در غلظتهای مختلف مورد بررسی قرار دادهاند. با توجه به توضيحات بيان شده افزودن پوسته TiO<sub>2</sub> سبب افزایش حساسیت حسگر هسته/پوسته  $CeO_2/TiO_2$  در مقایسه با برهنه، نسبت به اتانول شده است. همچنین سازوکار پاسخ  $\operatorname{CeO}_2$ دهی براساس اتصالات p-n در نیم رساناها 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>۲</sup> (HPC) به منظور ایجاد تخلخل در پوسته در ساختار هسته/پوسته 2cO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> استفاده شده و اثر آن در افزایش حساسیت حسگر

Volatile Organic Compounds
 Hydroxypropyl cellulose

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 (HNO3) به عنوان کاتالیزور، <sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>) به عنوان منبع سریم، آب مقطر به عنوان عامل هیدرولیز کننده و عامل پلیمری فرار<sup>۳</sup> (HPC (PFA) از شرکت مرک تهیه و بدون هیچگونه خالص سازی مجدد، استفاده شدند.

# روش آزمایش

## آمادەسازى پودر CeO<sub>2</sub>

از  $_{2}(NO_{3})$  به عنوان منبع سریم بر طبق روش چن و همکاران استفاده شد [۴۱]. نانوذرات  $_{2}CeO_{2}$  با روش هیدروترمال سنتز شد. در این روش L m ۵ از محلول  $_{2}(NO_{3})$  Ce(NO) - 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 ۲۰ 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  $\Sigma$ ۰۲۲ به مدت کنترل درجه حرارت و تحت 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  $_{2}CeO$  بدست آمد.

#### آمادەسازى سلھاى <sub>2</sub>TiO

دو محلول سل  $_{2}^{2}$  TiO آماده گردید. محلول ۱ شامل اتانول، نیتریک اسید و آب (با نسبت مولی =0.4/100 HNO, $H_{2}O$  = 0 TTIP (با نسبت مولی (با نسبت مولی ۲ شامل TTIP (با نسبت مولی (با نسبت مولی) (م.) (۲.) (م.) و محلول ۲ شامل ۲ به دو صورت یکی (a) (b) بدون 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  $_{2}$ TiO یکی حاوی HPC و دیگری بدون CTIP آماده شد.

#### آمادهسازی نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

کلویید نانوذرات  $CeO_2$  توسط اختلاط g ۰/۷۵ پودر  $CeO_2$  در

سا ۱۰۰ آب مقطرتحت اختلاط شدید آماده شد. نمونههای سل TiO<sub>2</sub> تهیه شده در مرحله قبل که بصورت تعلیق کلوییدی کدر بودند، طی ۱/۵ ساعت در ۲۰°۲ + ۲۹ به آن اضافه شدند. محلول کلوییدی بدست آمده به مدت ۳ ساعت در همان دما هم زده و در دمای اتاق به مدت ۲۸ 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 TO<sub>2</sub>، رسوب به مدت ۶ ساعت در ۲۵۰ مندو در مراخ داده شد. رسوب به وسیله مدت ۶ ساعت در ممان دما هم زده و در مای اتاق به مدت ۲۸ ساعت قرار داده شد. رسوب به وسیله مدت ۶ ساعت در ۲۵۰ مند. محلول ای داده شد. رسوب به وسیله مدت ۶ ساعت در ۲۵۰ مند. رسوب به وسیله مدت ۶ ساعت در ۲۵۰ مندون آب شستشو داده شد. به منظور بدست آوردن پوسته بلوری ۲۵۰ مندون آب شستشو مدت ۶ ساعت در ۲۰۰۶ تحت جریان مخلوط گازهای حرارت داده شد. بود ربدست آمده توسط پراش اشعه ۲ (XRD) حرارت داده شد. پودر بدست آمده توسط پراش اشعه ۲ (XRD) با استفاده از دستگاه POE AVOR با تابش ۲۵۰ در ۲۰۹ مندوس به استفاده از دستگاه Cu-KOR تحت جریان مخلوط تازهای به مدت ۲ ساعت در ۲۰۰۶ مندوس به سرعت اسکن با استفاده از دستگاه Cu-KOR توسط پراش اشعه ۲ (XRD) در محدوده ۲ از ۲۰ ۲۰۰ با سرعت اسکن با در ۴۰۰۶ مشخصه یابی شد. آنالیز EDS توسط S360 منتز شده به رست آمد. مورفولوژی و ساختار هندسی نمونه های سنتز شده توسط آمد. مورفولوژی و ساختار هندسی نمونه های سنتز شده توسط Mathing (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/یوسته CeO2/TiO2 توسط اتانول بدون آب به صورت خمیری درآمده و برروی سطح الکترود قرار داده شدند. یاسخ 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 یاسخ حسگر در شکل ۱b نشان داده شده است. در مدار پتانسیل ثابت ۵۷ اعمال شده، این درحالی است که دیتالاگر حساسیت را برحسب تغییرات مقاومت (یا هدایت) به صورت تابعی از زمان اندازهگیری میکند. R<sub>L</sub> نشان دهنده مقاومت ثابت و <sub>۳</sub> مقاومت حسگر بوده که در برابر اتمسفر اتانول قرار میگیرد. افت ولتاژ ( $V_s$ ) در مقاومت  $R_L$  را می توان توسط دیتالاگر اندازهگیری نمود. پاسخ حسگر (S) به گاز هدف به صورتی تعریف شده که در آن R<sub>air</sub> مقاومت حسگر در هوا و R<sub>gas</sub> مقاومت در مخلوط هوا و گاز است . جریان ثابتی از گاز آرگون ما) به عنوان گاز حامل استفاده شد. اندازهگیری حساسیت ( $\Delta \cdot \frac{mL}{min}$ ) در ۲۵°C در سیستم با شرایط یایدار صورت گرفت.



#### ۳ نتایج و بحث

۲-۳ بررسی ساختارنانوذرات CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

فاز ساختاری نانوذرات هسته  $_{2}^{2}$  و هسته/پوسته  $_{2}^{2}$  CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> با توجه به الگوهای XRD نشان داده شده در شکل ۲ تعیین گردید. تمام قلههای الگو بر طبق اندیس میلر شکل ۲ تعیین گردید. تمام قلههای الگو بر طبق اندیس میلر (۴۰۰) و ۲۲۲۷– ۲۵/۷۵ و ۲۹/۹۵. قلههای الگو MRD نانوذرات هسته/ پوسته  $_{2}^{2}$ /TiO و ۲۹/۵۴. قلههای الگو MRD نانوذرات هسته/ پوسته  $_{2}^{2}$ /TiO عبارتنداز: (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۰۰)، (۲۰۱)، (۲۰۰) و (۲۰۲) به ترتیب در  $\theta$  ۲های برابر با ۲۵/۳۲–۲۵/۷۲– (۲۰۲)

تمام قلههای پراش در الگوی XRD نشان داده شده در شکل ۲ ۹ با فاز بلوری مکعبی خالص دادههای استاندارد سریا (ساختار فلوریت 0.349–0.300 ICPDS) مطابقت دارد. نانوذرات  $(motil cells) CeO_2/TiO_2$ ) مطابقت دارد. نانوذرات  $CeO_2/TiO_2$ (ساختار فلوریت ۲۰۵ (۲۵/۳۲ – ۲۵) و مجموعه دیگر مربوط به  $ceO_2$  مربوط به ای دو مجموعه دیگر مربوط به  $ceO_2$  است. بر طبق شکل ۲۵ قلههای پراش نمایه شده سریا با ساختار فلوریت در نانوذرات هسته/پوسته  $CeO_2/TiO_2$  به شدت  $CeO_2$  است. بر طبق شکل ۲۵ قلههای پراش نمایه شده سریا با ساختار فلوریت در نانوذرات هسته/پوسته دانس مایه شده سریا با ساختار فلوریت در نانوذرات مسته/پوسته معان می توان با پوشش دهی توسط نانوذرات  $ceO_2$  مربط دانست. الگوی XRD در صورت حضورو عدم حضور پلیمر PH تفاوت قابل می توان با یوشش دهی توسط نانوذرات de که در شکل de مربط دانست. ملاحظهای را ارائه نمی دهد همان طور که در شکل de مرازی درازی داده شده است. این عدم تفاوت مربوط به مرحله عملیات حرارتی نمونههای هسته/پوسته است. طی این فرآیند پلیمرآلی فرار HPC

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



Archive of SID

ەمقياس

وم | شـمــارەى اول | بــهــار ١٣٩٥

شکل ۲ کی الگوی XRD (a) نانوذرات هسته CeO2، (d) نانوذرات هسته/پوسته CeO2/TiO2 بدون حضور HPC و (c) نانوذرات هسته/پوسته CeO2/TiO2 در حضور HPC



که نانوکامپوزیت ها متشکل از عناصر Ce و Ti هستند. تصاویر FESEM در شکل ۴ نشان داده شده است. در شکل 44 نانوذرات هسته  $_{2}CeO_{2}$  نشان داده شده که دارای پراکندگی اندازه ذرات یکنواختی است. تصاویر ۴b و ۴c به ترتیب مربوط به نانوذرات هسته/پوسته  $_{2}CeO_{2}/TiO_{2}$  سنتز شده بدون استفاده از HPC و با استفاده از HPC هستند. نانوشکافهایی که بین ذرات در تصویر استفاده از HPC هستند. نانوشکافهایی که بین ذرات در مای ۱۳ دیده می شود ناشی از حضور پلیمر HPC بوده که در دمای ۴c ... ۵ می به طور کامل به آب و کربن دی اکسید تبدیل شده است، و نتیجه آن ایجاد نانو ساختار متخلخل مشاهده شده می باشد. اندازه متوسط ذرات آنیل شده در دمای  $3^{\circ}$ ۰۰۶ در شکل ۴ نشان

ســــال ســــوم | شــمــارەى اول | بـــهـــار ١٣٩٥

 ${\rm CeO}_2/{\rm TiO}_2$  داده شده است. اندازه متوسط ذرات هسته/پوسته  ${\rm CeO}_2/{\rm TiO}_2$  در جاده شده است. اندون HPC در حدود ۳۲nm بوده، و این در حالی است که در نمونه هسته/پوسته  ${\rm CeO}_2/{\rm TiO}_2$  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.



شكل ۴ ♪】 تصاوير FESEM (a) نانوذرات هسته CeO<sub>2</sub> (d) نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> بدون حضور HPC و (c) نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> در حضور HPC

#### ۲-۳ عملکرد حسگر

حساسیت نانوذرات هسته/پوسته  $CeO_2/TiO_2$  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  $CeO_2$  برهنه تحت شرایط پایدار مورد استفاده قرار گرفت. بر طبق شکل ۵ حسگر نانوذرات برهنه  $CeO_2$  به دلیل آنکه دارای مقاومت ذاتی بالایی

بوده نسبت به میزان نمونه تزریقی حساسیت قابل توجهی را نشان ندادهاند. با پوشش دهی نانوذرات CeO<sub>2</sub> توسط TiO<sub>2</sub> و ایجاد ساختار هسته/یوسته CeO2/TiO2 به دلیل خاصیت كاتاليستى TiO2، حساسيت حسگر بهبود يافته است. افزودن عامل پلیمری و ایجاد نانوحفره ها بین ذرات پوسته TiO<sub>2</sub>، سبب افزایش سطح ویژه یوسته شده و در نتیجه مولکول های اکسیژن راحت تر نفوذ كرده و الكترون هاى هسته را به دام انداخته و مقاومت حسگر افزایش می یابد. 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 می یابد. 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 یاسخ دینامیکی نانوذرات هسته/يوسته CeO2/TiO2 در حضور و عدم حضور يليمر HPC آنیل شده در دمای ۲۰۰°C نسبت به غلظتهای۴۶۰–۲۰ ppm از گاز اتانول نشان داده شده است. لازم به ذکر است که اتانول یک گاز کاهنده بوده و برای گازهای کاهنده یاسخ به صورت  $S = \frac{R_{air}}{R}$  تعریف می شود. همچنین حسگر سنتز شده با پلیمر نسبت به حسگر بدون پلیمر دارای پاسخ قوی تری است که می توان آن را به ایجاد تخلخل بین ذرات مرتبط دانست.



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

ـــال ســــوم | شــمــارهى اول | بـــهـــار ١٣٩۵



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



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 نشان داده شده است. همان طور که مشخص است حسگر نسبت به ۲-پروپانول دارای پاسخ قوی تری می باشد که دلیل آن در قسمت بررسی سازوکار توضیح داده شده است. شایان ذکر است، در تمامی نمونه ها (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

حساسیت نسبت به اتانول چشمگیرتر می باشد. به منظور بدست آوردن ارزیابی دقیق از عملکرد حسگرهای سنتز شده، حساسیت آنها نسبت به کربن تتراکلرید، دی کلرومتان، ۲،۱– 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 pm اندازهگیری و 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 و ۲-پروپانول آهسته ترین زمان پاسخ را ارائه دادهاند. جزئیات بیشتر پیرامون علت آن در قسمت سازوکار بیان شده است.

جدول ۱ 🎝 زمان های پاسخ و بازیابی سنسورها برای نمونه های مختلف

Materials	Methanol		Ethanol		Y-Propanol	
	res <sub>t</sub>	rect	res <sub>t</sub>	rec	res <sub>t</sub>	rect
with HPC	١٧	۱۱۵	29	١٠٧	۳۱	77
without HPC	١٨	٩١	۲۸	۷۵	٣٣	۶۸

• rest: Response time (s), rect: Recovery time (s)

تکرارپذیری پاسخ حسگریکی از پارامترهایی است که اعتماد به اندازهگیری را سبب می شود. برای مطالعه این ویژگی، حساسیت حسگر نسبت به اتانول چهار مرتبه در غلظت یکسان تکرار شد. نتایج، تکرارپذیری مناسبی (شکل ۸) را با درصد RSD برابر با نتایج، برای نانوذرات هسته/پوسته CeO<sub>2</sub>/TiO در حضور پلیمر HPC و ۲/۹۳۸ را برای نانوذرات هسته/پوسته HPC در عمور پلیمر عدم حضور پلیمر HPC نشان داده است.



ســــال ســـوم | شـمــارەى اول | بــهــار ١٣٩۵



شکل ۸ ک] اتانول در دمای محیط

#### ۳-۳ سازوکار پاسخ

می توان ترازهای انرژی  $_{2}^{2} \operatorname{CeO}_{2} e_{2}^{2} \operatorname{TiO}_{1}$  را به صورت شکل ۹ ۹ نشان داد. همان گونه که در شکل مشخص است تابع کار  $_{2}^{2}$ -۴۴ و  $_{2}^{2}$ -۹۵ به ترتیب برابر با ۴/۲ و ۴/۶۹ الکترون ولت است [۴۴ -(۴۲]. توجه به این نکته ضروری است که  $_{2}^{2}$ CeO علی رغم آنکه نیم رسانا نوع nاست، در طول فرآیند به دلیل آزاد سازی الکترون، نیم رسانا نوع n تعداد حفره های آن افزایش یافته و به نیم رسانا نوع p تبدیل می شود. لذا می توان هنگام قرار گرفتن این دو ماده در کنار هم به فرم هسته/پوسته، ترازهای انرژی در مرز بین دانه ها را به صورت شکل b نشان داد.



به خوبی مشخص شده است که مشخصه سنجش توسط  $_{2}^{0} CeO_{2} e_{2}^{0} Tio_{2}$  تغییر مقاومت سطح است. گونه ها 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 الکترون های باند هدایت  $_{2}^{0} TiO_{2}$  عمل کند. با توجه به مدل برای الکترون های باند هدایت  $_{2}^{0} TiO_{2}$  عمل کند. با توجه به مدل نیم رسانا تا حدی به یون های  $_{0}^{-}O$  یونیزه شده که سبب افزایش مقاومت و تغییر بار سطحی نیمه هادی و ایجاد ناحیه تخلیه میشود [۴۵]. فرآیند جذب را میتوان به شرح زیر بیان نمود.

$$\mathrm{O}_{2(\mathrm{gas})} \rightarrow \mathrm{O}_{2(\mathrm{ads})}$$

نقش فوتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> 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.

$$O_{2(ads)} + 2e^{-} \rightarrow 2O_{(ads)}^{-}$$

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 CeO<sub>2</sub>/TiO افزایش خواهد یافت. سازوکار واکنش در نتیجه افزودن نمونهها را میتوان به صورت زیر نوشت:

$$CH_3OH + O_{(ads)} \rightarrow CH_2O + H_2O + e^{-1}$$

اتانول

$$CH_3CH_2OH + O_{(ads)} \rightarrow C_2H_4O + H_2O + e^-$$

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



- [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 susceptive 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 Nidoped 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  $\ln_2O_3$  on structural and ethanol-sensingcharacteristics 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 نتیجهگیری

به طور خلاصه، با موفقیت نانوساختارهای بلوری <sup>2</sup> CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> MPC هسته/پوسته در حضور و عدم حضور MPC از طریق فرآیند سه مرحله ای آماده شد. این نانوساختارها در حضور MPC 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 خوب را در مقایسه با نانوذرات MPC برهنه و CeO<sub>2</sub>/TiO بدون 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 بهرهوری از حسگرهای گاز بسیار امیدوارکننده است.

### تشكرو قدرداني

نویسنده از باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان و مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی<sup>(۵)</sup> شهرری به پاس کمکهای با ارزش آنها 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  $H_2$ -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. Shimanoe and N. Yamazoe, "Sensing properties of Au loaded  $SnO_2-Co_3O_4$  composites to CO and  $H_2$ ", Sens. Actuators B, vol. 107, pp. 397–401, 2005.
- [25] S. Si, C. Li, X. Wang, Q. Peng and Y. Li, " $Fe_2O_3/$ 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 α-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.I. Zhu, X.I. Shi, M. Cao and H. Jin, "The synthesis and selective gas sensing characteristics of SnO<sub>2</sub>/α-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 H2S 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 Polyaniline 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  $NO_2$  with  $SnO_2$  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. Wang1, L. Peng, T. Xie and Y. Zhao, "Photoelectric response mechanisms dependent on  $RuN_3$  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.

