ساخت و مشخصه‌یابی حسگر پتانسیلی بسیار حساس به گاز NO_2 مبتنی بر ماده مرکب K_2CO_3/Al_2O_3

مجید داوطلب قاضی‌محله[1*]، سید محسن حسینی گلگو[1] و حجت‌اله زمانی[2]

۱- دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۷/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۸/۲۷)

https://doi.org/10.47176/jame.43.4.1087

چکیده: NO_2 یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی است که حتی در غلظت‌های کم نیز باعث بروز بیماری‌های مهلکی نظیر سرطان می‌شود. سنجش غلظت این گاز در محدوده ppb یک چالش جدی برای محققان محسوب می‌شود. در کار حاضر، برای نخستین بار از ماده مرکب K_2CO_3/Al_2O_3 به‌عنوان الکترولیت جامد برای ساخت حسگر پتانسیلی جهت آشکارسازی این گاز در محدوده ppb در دمای اتاق استفاده شد. این ماده، طی یک روش آسان و ارزان به‌صورت شیمیایی سنتز شد و سپس درون قالب‌هایی بارگذاری شد تا سرامیک‌هایی به شکل مکعب مستطیل حاصل شوند. به‌منظور برقراری اتصالات الکتریکی خارجی، لایه‌ای از نانوذرات طلا روی لبه‌های بالایی سرامیک‌ها، به روش کندوپاش ایجاد شد. پاسخ‌های دینامیکی حسگر به غلظت‌های مختلف گاز NO_2 در محدوده ۱۵ الی ۱۵۰۰ ppb اندازه‌گیری شد و مشخص شد که تغییرات پاسخ پتانسیلی از رابطه نرنست پیروی می‌کند. حد تشخیص این حسگر برابر با ۱۵ ppb است که پایین‌تر از آستانه استاندارد تعیین شده برای محیط‌های صنعتی ایمن (۲۰۰ ppb) است. پاسخ حسگر ($\Delta V = V_{gas} - V_{air}$ که V_{gas} و V_{air} به‌ترتیب نمایانگر ولتاژ حسگر در معرض گاز و هوای تمیز هستند)، به ۶۰ ppb گاز NO_2 در دمای اتاق برابر با ۱۴ mV است. زمان‌های پاسخ و بازیابی برای تمام غلظت‌های مورد آزمایش کمتر از ۸۰ ثانیه ثبت شد؛ بنابراین حسگر فوق، گزینه ایده‌آلی برای کاربردهای مربوط به سنجش کیفیت هوا در دمای اتاق است.

واژه‌های کلیدی: الکترولیت جامد، نیرو محرکه الکتریکی، حسگر پتانسیلی، گاز NO_2، K_2CO_3/Al_2O_3.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: majiddavtalab69@gmail.com

Manufacturing and Characterization of a Potentiometric Sensor Highly Sensitive to NO_2 Gas, based on K_2CO_3/Al_2O_3 Composite Material

M. Davtalab-Ghazimahalleh[1*], S. M. Hosseini-Golgoo[1] and H. Zamani[2]

1- Department of Electrical Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran
2- Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

ABSTRACT

NO_2 is known as one of the most dangerous air pollutants. Even extremely low concentrations of this gas could cause life-threatening diseases such as cancer. Ppb-level detection and measurement of this gas are still serious challenges for researchers. In current work, for the first time, K_2CO_3/Al_2O_3 composite material, was employed as solid electrolyte to fabricate a potentiometric sensor for the detection of extremely low NO_2 concentrations (in the ppb range) at room temperature (RT). This material was chemically synthesized through a low-cost and facile process and then loaded into appropriate templates, forming rectangular-cube shaped ceramics. A thin layer of gold nano particles was sputtered on the both sides of ceramics' top surface to provide external electrical connections. The sensor's dynamic responses were recorded in the concentrations ranging from 15 to 1500 ppb at RT, and it was observed that its response variations corresponds the Nernst equation. This sensor's limit of detection (LOD) was recorded as 15 ppb which is much lower than that of the standard threshold for safe industrial environments (200 ppb). Tipically, the sensor's response ($\Delta V = V_{gas} - V_{air}$, where V_{gas} and V_{air} are its voltages in NO_2 contaminated air and clean air, respectively) toward 60 ppb NO_2 at RT is equal to 14 mV. In the entire evaluated concentration range the rise and recovery times did not exceed 80 s. Therefore, this sensor could be considered as a promising candidate for air quality control applications at RT.

Keywords: Solid electrolytes, Electromotive force, Potentiometric sensor, NO_2 gas, K_2CO_3/Al_2O_3.

۱- مقدمه

مواد جاذب NO_x (LNT)[1] که عموماً شامل اکسید یا کربنات فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی هستند، به‌عنوان ماده حساس برای ساخت آشکارسازهای انباشتی (انتگرالی) مورد استفاده قرار می‌گیرند (۳-۱). معروف‌ترین و متداول‌ترین مواد LNT پتاسیم کربنات، باریم کربنات و باریم اکسید هستند. این مواد قابلیت بالایی برای جذب و ذخیره‌سازی مولکول‌های گازی خانواده NO_X شامل NO و NO_2 نشان داده‌اند و به همین خاطر در کاربردهای مربوط به ساخت کاتالیست به‌منظور جلوگیری از انتشار آلاینده‌های گازی NO_X در هوای محیط از طریق اگزوز خودروها، مورد توجه‌اند. اما علاوه بر آن، همزمان با ذخیره‌سازی، می‌توانند تعداد کل مولکول‌های این گازها را در یک بازه زمانی معین، مورد سنجش قرار دهند که خصوصیت منحصربه‌فردی برای این مواد محسوب می‌شود. گزارش‌های متعددی از ساخت آشکارسازهای انباشتی مبتنی بر این مواد وجود دارد. این افزاره‌ها تفاوت عمده‌ای با حسگرهای گاز معمولی دارند به این صورت که وقتی در معرض گاز هدف قرار می‌گیرند پاسخ‌شان به‌صورت خطی افزایش می‌یابد و با خارج شدن گاز، سیگنال خروجی آن‌ها ثابت باقی می‌ماند و به مقدار اولیه باز نمی‌گردد. آن‌ها برخلاف حسگرهای معمولی، به جای تراکم لحظه‌ای گاز هدف، مقادیر کل مولکول‌های گازی موجود در محیط را در یک بازه زمانی معین می‌سنجند. ساختارشان به این گونه است که ابتدا الکترودهای طلا با ساختار شانه‌ای[2] روی زیرپایه‌ی آلومینا لایه‌نشانی می‌شوند و سپس ماده LNT روی ناحیه الکترود پوشانده می‌شود. این آشکارسازها قادر به اندازه‌گیری غلظت‌های پایین NO_2 در دماهای بالا (۲۰۰ الی ۳۵۰ °C) هستند (۴ و ۵).

NO_2 گازی خورنده، سمّی و شدیداً واکنش‌پذیر است و یکی از شش آلاینده عمده زیست محیطی در سطح جهان به‌شمار می‌رود. هر روزه مقدار زیادی از این گاز عمدتاً از طریق خودروهای مصرف‌کننده سوخت‌های فسیلی، کارخانه‌های بزرگ، یا در اثر آتش‌سوزی وارد محیط زیست می‌شود و

مشکلات فراوانی را برای سلامت و بهداشت انسان‌ها مخصوصا در نواحی پرجمعیت شهری ایجاد می‌کند (۶-۸). همچنین، پیامدهای زیست‌محیطی مخربی از قبیل باران اسیدی و مه‌دود فوتوشیمیایی را نیز موجب می‌شود. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض این گاز حتی به ازای غلظت‌های ناچیز (کمتر از ppm ۱) نیز می‌تواند پیامدهای خطرناکی برای سلامت افراد داشته باشد و مشکلات حادی از قبیل بیماری‌های ریوی، قلبی و عروقی، انواع سرطان‌ها و سکته مغذی را به وجود آورد. از این‌رو آشکارسازی و سنجش غلظت مقادیر ناچیز این گاز به‌منظور کنترل انتشار آن در محیط زیست اهمیت فراوانی دارد (۹ و ۱۰).

حسگرهای گاز حالت جامد[3] به دلیل ارزان‌بودن، قابل حمل بودن، روش‌های ساخت آسان، حساسیت بالا و امکان به‌کارگیری آسان مورد توجه ویژه محققان برای توسعه ادوات آشکارساز NO_2 قرار دارند. برهم‌کنش الکترشیمیایی بین مولکول‌های گاز هدف با سطح این حسگرها منجر به تغییر یکی از پارامترهای الکتریکی آن‌ها می‌شود که میزان این تغییر با غلظت گاز هدف متناسب است. این حسگرها براساس نوع سیگنال خروجی به گروه‌های مقاومتی، پتانسیلی، جریانی، خازنی و فرکانسی قابل دسته‌بندی هستند. دراین‌بین، حسگرهای مقاومتی مبتنی بر مواد نیمه‌رسانای اکسید فلز یا پلیمر و حسگرهای پتانسیلی مبتنی بر مواد الکترولیت جامد قابلیت بیش‌تری به‌منظور آشکارسازی غلظت‌های کم گاز NO_2 نشان داده‌اند. حسگرهای مقاومتی به دلیل حساسیت زیاد، توانایی بالایی برای سنجش غلظت‌های کم این گاز در دمای اتاق دارند. اما چون که مواد نیمه‌رسانای اکسید فلز عموماً به طیف گسترده‌ای از گازها نظیر ترکیبات آلی فرّار حساس هستند، این حسگرها انتخابگری قابل قبولی به گاز NO_2 نشان نمی‌دهند. در مقابل حسگرهای پتانسیلی علاوه بر حساسیتِ بالا، انتخابگری مناسب‌تری نسبت به حسگرهای مقاومتی دارند. اما به دلیل رسانایی ناچیزِ مواد الکترولیت جامد در دماهای پایین، برای کاربردهای دمای اتاق کارایی ندارند.

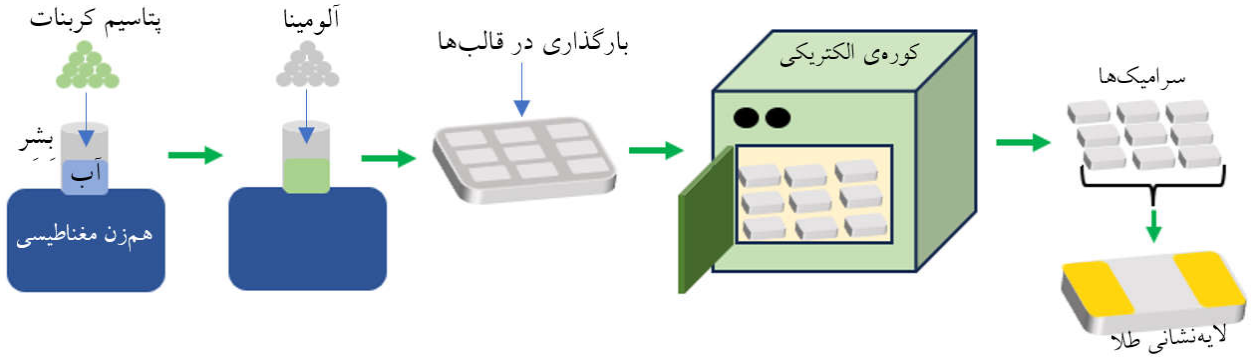
حسگرهای پتانسیلی، غلظت گاز NO_2 را به‌وسیله میزان تغییری که در نیرومحرکه الکتریکی[4] آن‌ها در حضور یک غلظت معین به وجود می‌آید، می‌سنجند (۱۳-۱۱). این حسگرها از یک الکترولیت[5] جامد و دو الکترود (یک الکترود مرجع[6] و یک الکترود آشکارساز[7]) تشکیل می‌شوند. واکنش الکتروشیمیایی بین مولکول‌های گاز و سطح حسگر در ناحیه فصل مشترک الکترولیت-الکترود آشکارساز، باعث ایجاد تغییر در ولتاژ حسگر می‌شود به‌گونه‌ای که میزان این تغییر با غلظت گاز متناسب است (۱۶-۱۴). متداول‌ترین مواد مورد استفاده به‌عنوان الکترولیت جامد، زیرکونیای پایدار شده با ایتریا[8] و نازیکون[9] هستند، هرچند گاهی از مواد مرکب دیگری هم برای این منظور استفاده می‌شود (۱۷ و ۱۸). الکترود مرجع نیز عموماً از جنس فلزات گرانبها نظیر طلا، پلاتین و پالادیوم است. اما بیش‌ترین توجه در کارهای تحقیقاتی، معطوف به توسعه مواد نوین و کارآمد برای الکترود آشکارساز است، زیرا بیش‌ترین اثر را در مقایسه با قسمت‌های دیگر حسگرهای پتانسیلی بر مشخصات آن‌ها می‌گذارد (۱۹). مواد مرکب مختلفی از خانواده‌های گوناگون مانند نیمه‌رساناهای اکسید فلز و پلیمرها برای ساخت الکترود آشکارساز حسگرهای پتانسیلی گزارش شده‌اند. لیهونگ ژو و همکاران (۲۰)، یک حسگر پتانسیلی NO_2 مبتنی بر الکترولیت جامد YSZ و الکترود آشکارساز $(La_{0.8}Sr_{0.2})_2FeMnO_6$ (که به اختصار LSFM نامیده شد) ساختند. آن‌ها به‌منظور بررسی اثر دمای فرایند ترمیم حرارتیِ[10] الکترود آشکارساز بر مشخصات حسگر، نمونه‌های مختلفی از آن را آماده کردند و در دماهای ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دادند. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس[11] تشکیل فاز پروسکایت دوبل ماده LSFM را در هر چهار نمونه نمایان کرد. همچنین مشاهده شد که با افزایش دمای ترمیم حرارتی قلّه غالب (قلّه دارای بیش‌ترین شدت) به دو قله شکسته می‌شود و اندکی به‌سمت راست جابجا می‌شود. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی[12] نیز نشان دادند که با افزایش دمای ترمیم حرارتی اندازه دانه‌های ماده چندبلوری رشد می‌یابند به‌طوری‌که اندازه

متوسط دانه‌ها به‌ترتیب برابر با ۰/۱۸، ۰/۲۵، ۰/۴۹ و ۲ µm گزارش شده‌اند. نتایج آزمایش حسگرها در معرض گاز NO_2 نشان دادند که نمونه حرارت یافته در دمای ۱۲۰۰ °C بیش‌ترین حساسیت را به این گاز دارد. دمای بهینه آشکارسازی توسط این نمونه ۵۵۰ °C گزارش شده است. در مطالعه‌ای دیگر گوان و همکاران (۲۱)، یک حسگر پتانسیلی NO_2 مبتنی بر الکترولیت جامد YSZ و الکترود آشکارساز $NiCr_2O_4$ ساختند. تصاویر SEM تشکیل ریزساختار $NiCr_2O_4$ با اندازه‌ای در محدوده میکرومتر را به‌صورت شیارهای متخلخل، روی سطح ماده الکترولیت نمایان کرد. این حسگر برای اندازه‌گیری غلظت گاز NO_2 در محدوده ۵ الی ۵۰۰ ppm و در دمای کار ۸۰۰ °C مورد آزمایش و مشخصه‌یابی قرار گرفته است. لیو و همکاران (۲۲)، از الکترولیت YSZ و الکترودهای آشکارساز MNb_2O_6 که در آن M یکی از فلزات کبالت (Co)، نیکل (Ni) و روی (Zn) است، برای ساخت حسگرهای پتانسیلی NO_2 استفاده کردند. در واقع آن‌ها در این کار اثر به‌کار گرفتن هریک از این فلزات در ساختار الکترود آشکارساز را بر مشخصات حسگر، مورد بررسی قرار دادند. نتایج XRD برای هر سه ماده $NiNb_2O_6$، $CoNb_2O_6$ و $ZnNb_2O_6$ تشکیل ساختار بلوری کولمبیت راست‌لوزی[۱۳] را نشان داد. آزمایش‌های مربوط به مشخصه‌یابی در حضور گاز NO_2 نشان دادند که ماده $CoNb_2O_6$ حساسیت بیش‌تری نسبت به دو ساختار دیگر به این گاز ایجاد می‌کند. دمای آشکارسازی NO_2 توسط حسگرهای ساخته شده در این کار ۷۵۰ °C گزارش شده است. گزارش‌های متعدد دیگری نیز در خصوص ساخت حسگرهای پتانسیلی NO_2 در مقالات ارائه شده است که اکثر آن‌ها از ماده YSZ و یا NASICON به‌عنوان الکترولیت جامد استفاده کرده‌اند (۱۱-۱۸). ایراد اساسی این حسگرها دمای کار بالای آن‌هاست، به‌طوری‌که عموماً در دماهای بالای ۵۰۰ °C قادر به آشکارسازی گاز NO_2 هستند. در واقع به دلیل رسانایی یونی ناچیز این الکترولیت‌ها در دماهای کم، امکان استفاده از آن‌ها در کاربردهای دمای پایین وجود ندارد. بالا بردن دمای حسگر نیاز به مصرف مقدار قابل توجهی توان الکتریکی دارد، به علاوه در کاربردهای مربوط به محیط‌های انفجاری نظیر معادن و یا محیط‌های هیدروژنی استفاده از این حسگرها امکان‌پذیر نخواهد بود. از این‌رو توسعه مواد الکترولیت جدید که امکان آشکارسازی گاز NO_2 در دمای اتاق را فراهم کنند بسیار ضروری است.

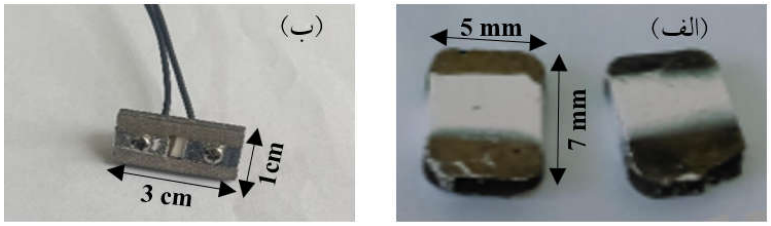
در کار حاضر، نشان داده‌ایم که ماده LNT مبتنی بر پتاسیم کربنات (K_2CO_3/Al_2O_3) می‌تواند به‌عنوان یک الکترولیت جامد ایده‌آل برای توسعه حسگرهای پتانسیلی آشکارساز NO_2 در دمای اتاق مورد استفاده قرار گیرد. با ایجاد تغییراتی در ساختار حسگرهای انباشتی می‌توان به یک حسگر معمولی حساس به گاز NO_2 با قابلیت آشکارسازی به‌صورت پتانسیلی دست یافت. اصلی‌ترین تغییر ایجاد شده مربوط به حذف زیرپایه و فرآیند لایه‌نشانیِ ماده LNT روی آن و ساخت حسگر به‌صورت یک سرامیک واحد لایه‌ضخیم از ماده حساس بود. تغییر عمده دیگر بر نحوه آرایش الکترودهای طلا اعمال شد به این صورت که الکترودها به روی ماده حساس منتقل شدند و بر لبه‌های سرامیک‌های ساخته‌شده به روش کندوپاش[۱۴]، لایه‌نشانی شدند. به این ترتیب به‌نظر می‌رسد که نقش الکترودها در سنجش گاز مؤثر شده و بازیابی حسگرها را تا حدی تسهیل نماید.

۲- مواد و روش تحقیق

مراحل مختلف فرایند سنتز ماده الکترولیت جامد K_2CO_3/Al_2O_3 به‌صورت طرح‌واره در شکل (۱) نشان داده شده است. به‌منظور سنتز این ماده، ابتدا پودر پتاسیم کربنات محصول شرکت مرک[۱۵] به همراه پودر آلومینای محصول شرکت سیگما آلدریچ[۱۶]، هردو با میزان خلوص ۹۹ درصد، به مقدار کافی از بازار خریداری شد. ۲/۵ ml آب دی‌یونیزه درون یک بشرِ ml ۲۵ ریخته شد و سپس مقدار ۰/۸ gr پودر پتاسیم کربنات به آن اضافه شد و توسط یک هم‌زن مغناطیسی[۱۷] مجهز به یک گرم-کن[۱۸] الکتریکی با قابلیت تنظیم دما در بازه ۰ الی ۳۶۰ °C، به‌طور کامل در آن حل شد. پس از ۱۵ دقیقه هم خوردن

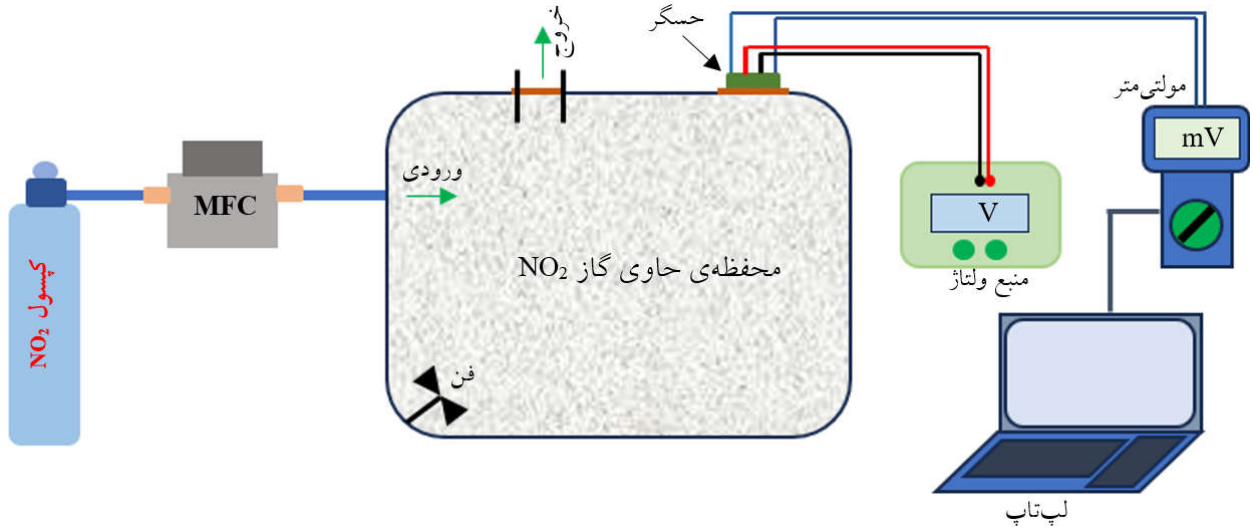


شکل ۱- طرح‌واره‌ای از مراحل مختلف فرایند سنتز ماده الکترولیت و ساخت سرامیک‌های حسگر.



شکل ۲- الف) تصویر سرامیک‌ها الکترودهای طلا که روی قسمت‌های کناری آن لایه‌نشانی شده‌اند و ب) تصویر حسگر ساخته‌شده به‌وسیله سرامیک‌ها.

پتاسیم‌کربنات درون آب دی‌یونیزه و حل شدن در آن، مقدار gr ۳/۲ پودر آلومینا به‌تدریج به این محلول اضافه شد و در نهایت یک ماده سفیدرنگ خمیری‌شکل حاصل شد. این ماده خمیری سپس درون قالب‌های مکعب‌مستطیل با ابعاد $5\times7\times1\ mm^3$ بارگزاری شد و پس از اندکی خشک‌شدن در دمای محیط، بهکمک گرم‌کنِ همزن مغناطیسی در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۴۵ دقیقه در هوای آزاد حرارت یافت تا سرامیک‌های ایجادشده به‌طور کامل خشک شوند و از حالت نرم و خمیری خارج گردند. در مرحله بعدی، این سرامیک‌ها ابتدا از قالب‌ها خارج شدند و به‌منظور گذراندن مرحله اصلی فرایند ترمیم حرارتی، به درون یک کوره الکتریکی انتقال یافتند و به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۵۰ °C حرارت یافتند. سرانجام پس از انجام فرایند ترمیم حرارتی سرامیک‌های لایه‌ضخیم با ابعاد فوق ساخته شدند. الکترودهای مرجع و آشکارساز به‌صورت لایه‌ای نازک از نانوذرات طلا با ضخامت تقریبی ۵۰ nm، روی لبه‌های این سرامیک‌ها به روش کندوپاش لایه‌نشانی شدند. برای اتصال الکترودها به ترمینال‌های خروجی حسگر از ورق نازک آلومینیوم استفاده شد. تصویر سرامیک‌های لایه‌نشانی شده با الکترودهای طلا و حسگر ساخته شده به وسیله آن به‌ترتیب در شکل‌های (۲-الف و ۲-ب) نشان داده شده‌اند. برای آزمایش حسگر در معرض گاز NO_2 از یک محفظه ۱۷۵ لیتری استفاده شد به‌طوری‌که ابتدا غلظت مشخصی از این گاز به‌وسیله کنترل‌کننده جریان جرمی[۱۹] از یک کپسول استاندارد آزمایشگاهی ۵ لیتری درون محفظه تزریق و برای همگن شدن گاز از یک فن استفاده می‌شد. سپس حسگر از طریق دریچه تعبیه‌شده روی محفظه در معرض گاز قرار می‌گرفت و تغییرات ولتاژ به‌وسیله مولتی‌متر سانوا[۲۰] اندازه‌گیری و داده‌های حاصل از آن از طریق یک کابل رابط و نرم‌افزار واسط (PCLink) در کامپیوتر به‌صورت یک فایل اکسل ذخیره می‌شد. برای تنظیم دمای سطح حسگر نیز از یک گرم‌کن الکتریکی و برای اندازه‌گیری دمای آن از حسگر دمای pt100 استفاده شد. طراحواره سامانه آزمایش گاز و جمع‌آوری داده، شامل همه وسایل و



شکل ۳- طرح‌واره سامانه انجام آزمایش گاز NO_2 و جمع‌آوری داده‌های حسگر.

تجهیزات مورد استفاده برای انجام آزمایش، در شکل (۳) نشان داده شده است.

۳- نتایج و بحث

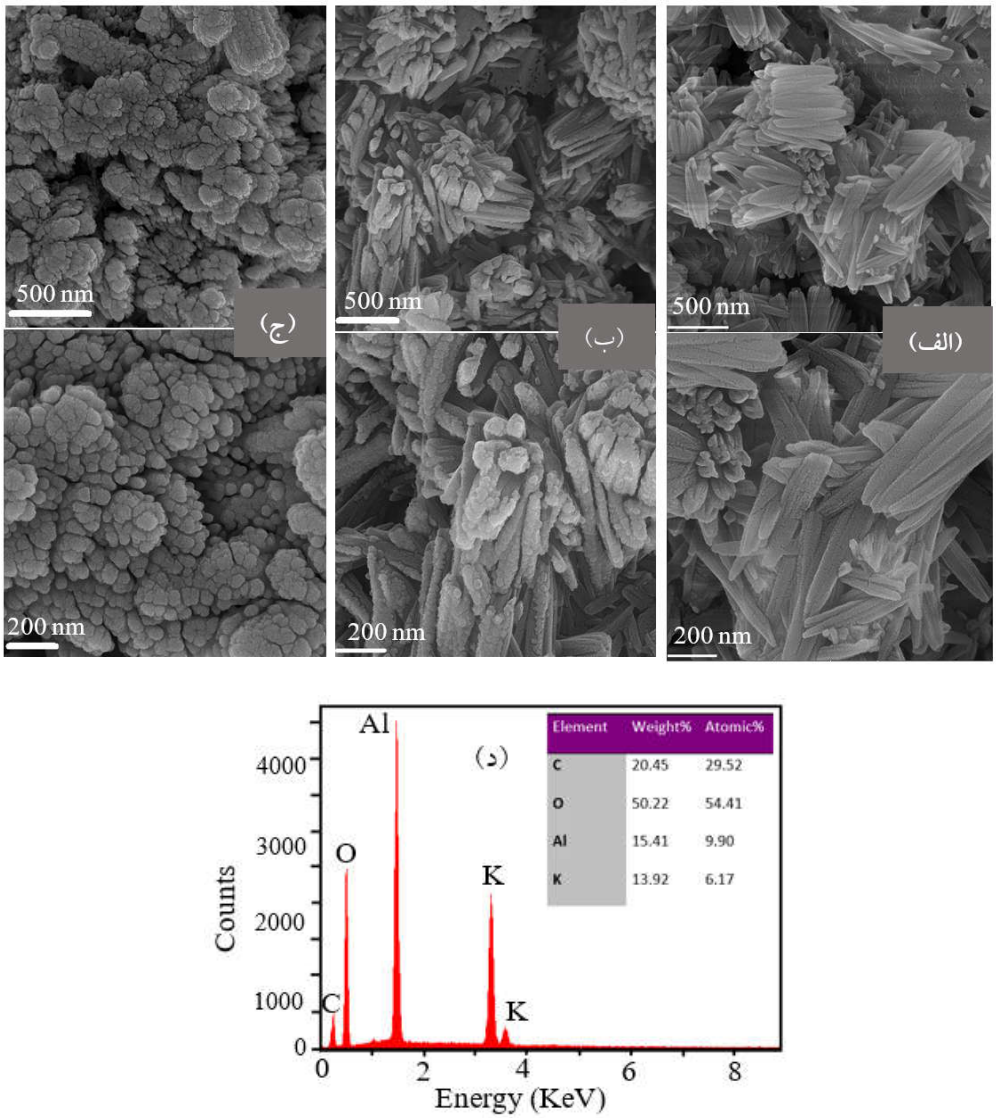
۳-۱- بررسی مورفولوژی سرامیک‌های ساخته شده

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی[۲۱] مربوط به نواحی مختلف حسگر شامل الکترولیت، فصل مشترک الکترود-الکترولیت و الکترود، به‌ترتیب در شکل‌های (۴-الف الی ۴-ج)، در دو مقیاس ۲۰۰ و ۵۰۰ nm نشان داده شده‌اند. در شکل (۴-الف)، مشاهده می‌شود که ماده الکترولیت جامد به‌صورت خوشه‌هایی از دانه‌های میله‌ای‌شکل رشد یافته‌اند. در شکل (۴-ب) مشاهده می‌شود که در ناحیه فصل مشترک، نانوذرات طلا روی دانه‌های چندبلوری الکترولیت جامد به‌صورت جزئی پراکنده شده‌اند. در شکل (۴-ج) نیز می‌توان مشاهده کرد که دانه‌های چندبلوری الکترولیت جامد به‌طور کامل با لایه‌ای از نانوذرات طلا پوشیده شده‌اند. نتایج آزمون ارزیابی عنصری با طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس[۲۲] که در شکل (۴-د) نشان داده شده است، عناصر موجود در ماده مرکب K_2CO_3/Al_2O_3 را به‌وضوح تأیید می‌کند. درصدهای وزنی و مولکولی هریک از عناصر حاضر در ماده مرکب فوق نیز در جدول موجود در قسمت درونی این شکل قید شده است.

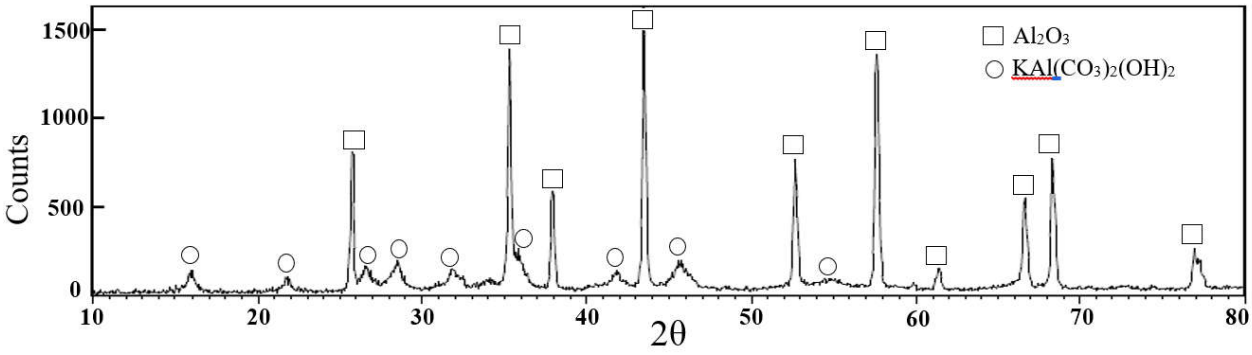
نتایج آنالیز طیف‌نگاری پراش اشعه ایکس نیز در شکل (۵) نشان داده شده است. در این طیف‌نگاری از منبع CuKα با طول موج ۱/۵۴ Å استفاده شده است. در این طیف قله‌های مربوط به ماده Al_2O_3 و برخی از قلّه‌های مربوط به ماده $KAl(CO_3)_2(OH)_2$ که به‌ترتیب بر طیف‌های استاندارد شماره ۴۲-۱۴۶۸ و ۲۱-۰۹۷۹ از مرجع JCPDS منطبق‌اند، پدیدار شده‌اند.

در طیف تبدیل فوریه مادون قرمز[۲۳] نشان داده شده در شکل (۶)، دره نمایان‌شده در عدد موج ۱۶۵۷ cm^{-1} می‌تواند مربوط به ذرات بی‌کربنات باشد (۲۳). دره موجود در عدد موج ۹۳۰ cm^{-1} متعلق به پیوندهای در حال گسست Al-OH است. دره‌های موجود در عددموج‌های ۵۱۲، ۹۹۸، ۱۴۰۷ و ۱۷۰۹ cm^{-1} به ذرات کربنات دوشاخه[۲۴] نسبت داده می‌شوند.

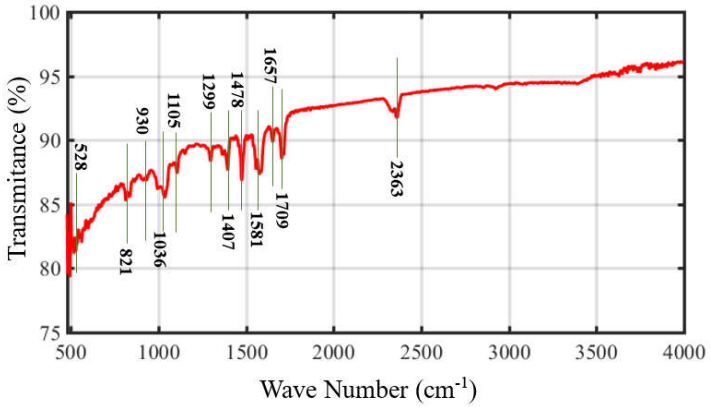
دره‌های کوچک و پرتعداد نمایان‌شده در محدوده ۳۴۰۰ الی ۳۸۰۰ cm^{-1} به کشش سطحی گروه‌های هیدروکسیل مرتبط می‌شوند. دره موجود در ۱۴۷۸ cm^{-1} به کربنات‌های تک‌شاخه مربوط می‌شود. دره‌های موجود در عددهای موج ۱۰۳۶ و ۱۱۰۵ cm^{-1} متعلق به یون‌های کربنات هستند (۲۶-۲۴). نهایتاً



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نواحی مختلف سطح حسگر شامل الف) الکترولیت، ب) فصل مشترک الکترولیت-الکترود و ج) الکترود. د) نتایج آزمون تفکیک انرژی پرتو ایکس از ماده الکترولیت مرکب K_2CO_3/Al_2O_3.



شکل ۵- طیف پراش اشعه ایکس از ماده الکترولیت جامد سنتزشده.



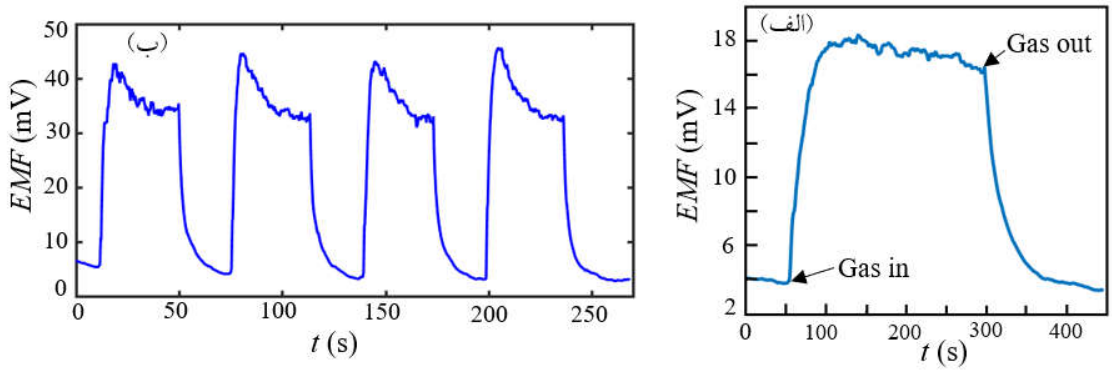
شکل ۶- نتیجه طیف FTIR مربوط به الکترولیت جامد K_2CO_3/Al_2O_3.

دره‌های به‌وجودآمده در محدوده ۵۰۰ الی ۶۰۰ cm^{-1} به چهاروجهی‌های Al-O و دره بزرگ ایجادشده در عدد موج cm^{-1} ۸۲۱ به هشت‌وجهی‌های همین ساختار (Al-O) نسبت داده می‌شوند.

۳-۲- آشکارسازی غلظت‌های ناچیز NO_2

پاسخ دینامیکی حسگر به غلظت ppb ۶۰ گاز NO_2 در دمای اتاق (°C ۲۵) و در رطوبت ۵۵ درصد در شکل (۷-الف) نشان داده شده است. در این شکل می‌توان مشاهده کرد که حسگر ساخته شده مبتنی بر الکترولیت جامد K_2CO_3/Al_2O_3 و الکترودهای طلا قابلیت بالایی برای آشکارسازی مقادیر ناچیز گاز NO_2 دارد به گونه‌ای که میزان پاسخ به غلظت فوق برابر با mV ۱۴ است که سیگنال قدرتمندی برای دماهای پایین محسوب می‌شود. علاوه بر میزان پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی نیز مشخصه‌های مهمی در عملکرد حسگر به‌خصوص در کاربردهای واقعی صنعتی به‌شمار می‌روند. این دو پارامتر به‌ترتیب به‌صورت زمان مورد نیاز برای رسیدن ولتاژ حسگر از مقدار اولیه (V_{air}) به ۹۰ درصد تغییرات کل بین V_{air} و V_{gas} در فرایند صعود و زمان مورد نیاز برای رسیدن از مقدار نهایی (V_{gas}) به ۹۰ درصد تغییرات کل بین V_{gas} و V_{air} در فرایند بازیابی، تعریف می‌شوند. همان‌طور که در شکل (۷-الف) مشاهده می‌شود، این زمان‌ها برای غلظت فوق در دمای اتاق به‌ترتیب برابر با ۵۰ و ۷۷ ثانیه هستند که در مقایسه با بسیاری از گزارش‌های موجود در مقالات، کاهش قابل‌توجهی را نشان می‌دهند. مقایسه‌ای بین عملکرد حسگر ساخته شده در کار حاضر با تعدادی از برجسته‌ترین حسگرهای دمای اتاق گزارش‌شده در مقالات، از حیث زمان‌های پاسخ و بازیابی و حد تشخیص، در جدول (۱) صورت گرفته است. در این جدول بهبود عملکرد حسگر ساخته‌شده در این کار نسبت به تعدادی از کارهای مشابه، به وضوح قابل مشاهده است. حد تشخیص حسگر ساخته‌شده در کار تحقیقاتی حاضر نسبت به گاز دی‌اکسید نیتروژن در دمای اتاق ppb ۱۵ است. میزان پاسخ حسگر به این غلظت برابر با mV ۲ است و زمان‌های پاسخ و بازیابی نیز به‌ترتیب برابر با ۴۷ و ۵۸ ثانیه ثبت شده‌اند. برای بررسی تکرارپذیری پاسخ حسگر، پاسخ‌های دینامیکی به غلظت ppb ۵۰۰ در دمای اتاق و رطوبت ۵۵ درصد، در چهار تکرار پی‌درپی ثبت شده و نتیجه آن در شکل (۷-ب) رسم شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که پاسخ‌های ثبت‌شده در تکرارهای مختلف قرابت زیادی با یکدیگر دارند و تکرارپذیری مناسب پاسخ حسگر را به‌صورت واضح به نمایش می‌گذارند.

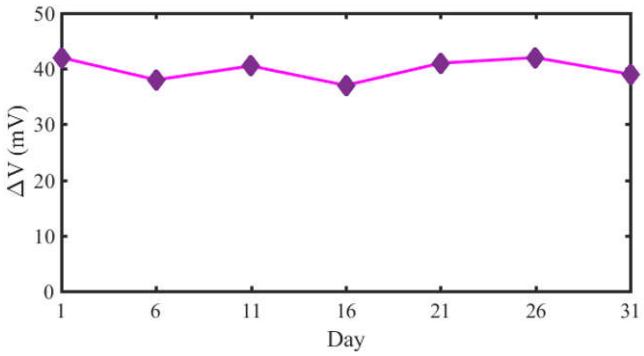
به‌منظور بررسی طول عمر مفید حسگر، پاسخ استاتیک (ΔV) آن به غلظت ppb ۵۰۰ در فواصل زمانی ۵ روزه طی یک ماه ثبت شد که نتایج مربوط به آن را می‌توان در شکل (۸) مشاهده کرد. با توجه به این شکل، در مجموع می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با گذر زمان اختلال قابل ملاحظه‌ای در پاسخ حسگر و فرایند اندازه‌گیری غلظت گاز ایجاد نشده است.



شکل ۷- الف) پاسخ دینامیکی حسگر به ppb ۶۰ گاز NO_2 و ب) پاسخ دینامیکی حسگر به ppb ۵۰۰ گاز NO_2 در در چهار تکرار پی‌درپی، در دمای اتاق.

جدول ۱- مقایسه عملکرد حسگر ساخته‌شده در کار حاضر با تعدادی از حسگرهای دمای اتاق گزارش‌شده در مقالات

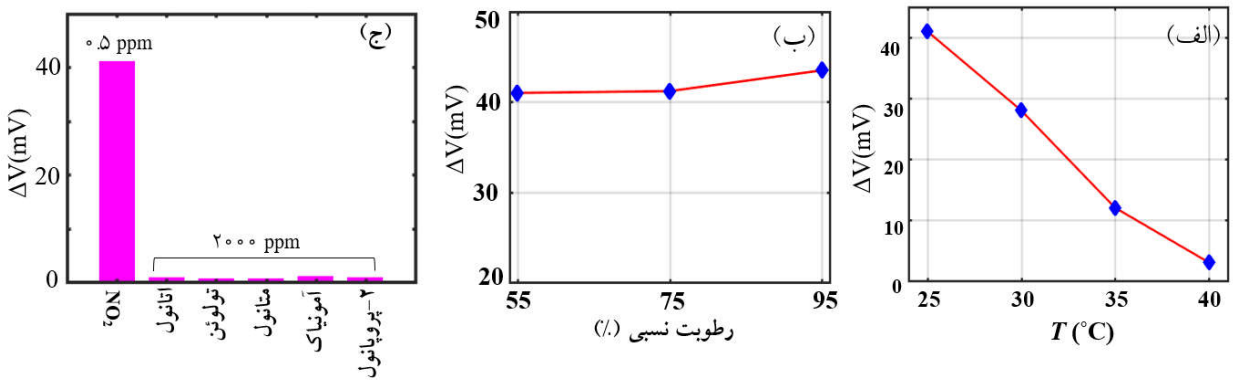
ماده حساس	غلظت (ppb)	زمان پاسخ/زمان بازیابی (s)	حد تشخیص (ppb)	مرجع
Co_3O_4/rGO	۵۰۰۰	۲۴۰۰/۹۰	۵۰	[۲۷]
NiO	۳۷۲	۱۷۴۶/۷۹۲	۵۷	[۲۸]
In_2O_3@rGO	۵۰۰	۷۹۸/۲۵۲	۵۰	[۲۹]
SnO-SnO_2	۲۰۰	۳۰۰/۵۷	۱۰۰	[۳۰]
rGO@ZnO_{1-x}	۱۰۰	۱۵۰/۹۰	۵۰	[۳۱]
WO_3	۱۰۰	۱۲۸۶/۴۹۲	۳۰	[۳۲]
K_2CO_3/Al_2O_3	۶۰	۷۷/۵۰	۱۵	کار حاضر



شکل ۸- نمودار تغییرات پاسخ استاتیک حسگر به ppb ۵۰۰ NO_2 در دمای اتاق و رطوبت ۵۵ درصد در روزهای مختلف در طول یک ماه.

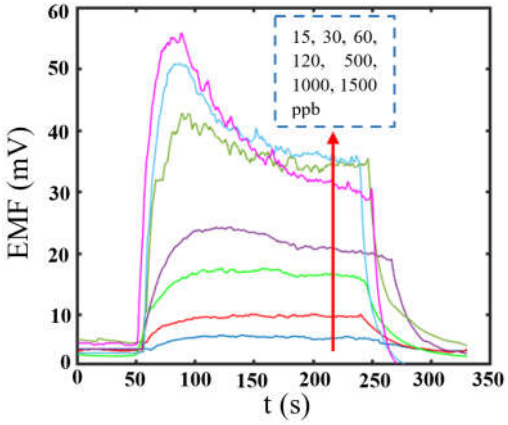
۳-۳- بررسی عوامل محیطی بر عملکرد حسگر

عوامل محیطی شامل رطوبت، دما و حضور گازهای متداخل ممکن است بر عملکرد صحیح حسگر در شناسایی و سنجش غلظت گاز هدف تأثیر منفی بگذارند. شکل (۹-الف) نمایانگر تغییرات پاسخ استاتیک حسگر (ΔV) به ppb ۵۰۰ گاز NO_2 در رطوبت ۵۵ درصد به‌عنوان تابعی از دمای کار است. در این



شکل ۹- بررسی اثر عوامل محیطی شامل الف) دما، ب) رطوبت نسبی و ج) گازهای متداخل بر پاسخ حسگر.

شکل مشاهده می‌شود که با افزایش دما به مقادیر بالاتر از ˚C ۲۵ پاسخ حسگر به‌طور یکنواخت کاهش می‌یابد به گونه‌ای که در دماهای بیشتر از ˚C ۴۰ دیگر پاسخی مشاهده نمی‌شود؛ بنابراین دمای اتاق به‌عنوان دمای بهینه برای آشکارسازی NO_2 در نظر گرفته می‌شود. در بیشتر موارد با افزایش دما به دلیل بهبود شرایط واکنش مولکول‌های گازی با سطح حسگر، پاسخ افزایش می‌یابد اما در همه موارد این‌گونه نیست بلکه گزارش‌هایی نیز در خصوص روند کاهشی پاسخ حسگرهای گاز با افزایش دما وجود داشته است (۲۷). در این خصوص می‌توان چنین استدلال کرد که برای هر حسگر گاز با توجه به نوع ماده حساس و نوع گاز هدف، یک دمای خاص برای برهم‌کنش بهینه این دو وجود دارد که می‌تواند دمای اتاق یا دماهای بالاتر از آن باشد. شکل (۹-ب) تغییرات پاسخ استاتیک حسگر به غلظت فوق را در رطوبت‌های نسبی مختلف در محدوده ۵۵ الی ۹۵ درصد نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش رطوبت نسبی محیط از ۵۵ به ۹۵ درصد میزان افزایش در پاسخ حسگر کمتر از ۶ درصد است و در نتیجه اختلال مؤثری در عملکرد حسگر به‌وجود نیامده است. روند مشابهی برای تغییرات پاسخ حسگرهای الکترولیتی با افزایش رطوبت، در کارهای تحقیقاتی مرتبط با کار حاضر نیز مشاهده شده است. مولکول‌های H_2O می‌توانند واکنش الکتروشیمیایی گاز NO_2 در فصل مشترک الکترود-الکترولیت را بهبود بخشند و از این طریق پاسخ حسگر الکترولیتی را افزایش دهند (۳۳). برای بررسی اثر حضور احتمالی گازهای جانبی بر پاسخ حسگر به گاز هدف یعنی NO_2، پاسخ‌های استاتیک به تراکم ppm ۲۰۰۰ از تعدادی از متداول‌ترین و محتمل‌ترین گازهای موجود در محیط‌های آزمایش، شامل اتانول، تولوئن، متانول، آمونیاک و ۲-پروپانول ثبت و با پاسخ حسگر به NO_2 مقایسه شده است. نتیجه این بررسی در یک نمودار میله‌ای در شکل (۹-ج) به تصویر کشیده شده است. مشاهده می‌شود که پاسخ استاتیک حسگر به غلظت ppm ۲۰۰۰ از گازهای متداخل از mV ۱ تجاوز نمی‌کند درحالی‌که پاسخش به غلظت ppb ۵۰۰ گاز NO_2 در شرایط یکسان (دمای ˚C ۲۵ و رطوبت ۵۵ درصد)، mV ۴۱ بوده است. توجه شود که غلظت گازهای متداخل مورد بررسی در این آزمایش ۴۰۰۰ برابر غلظت گاز هدف (NO_2) بوده است. در واقع با توجه به ساختار حسگر و وجود یون‌های پتاسیم در الکترولیت، در حضور گاز NO_2 واکنش تعادلی (رابطه ۱) برقرار می‌شود و تغییر شدید نیرومحرکه الکتریکی حسگر را موجب می‌شود. اما در حضور سایر گازهای مورد آزمایش، چنین واکنشی مورد انتظار نیست؛ بنابراین تغییر قابل اعتنایی در نیرومحرکه الکتریکی حسگر پدیدار نمی‌گردد. منحنی‌های دینامیکی پاسخ حسگر به غلظت‌های مختلف گاز NO_2 در دمای اتاق و در رطوبت ۵۵ درصد در شکل (۱۰) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که حسگر ساخته شده قادر است غلظت‌های ناچیز گاز NO_2 را با سیگنال‌های مناسبی اندازه‌گیری کند. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت،



شکل ۱۰- پاسخ‌های دینامیکی حسگر ساخته شده در کار حاضر به غلظت‌های مختلف گاز NO_2 در دمای اتاق و در رطوبت نسبی ۵۵ درصد.

مقدار نهایی ولتاژ حسگر در معرض گاز افت می‌کند و میزان این افت با افزایش غلظت بیشتر می‌شود. در واقع با افزایش غلظت گاز تعداد مولکول‌های نفوذ کننده به الکترود مرجع از ناحیه زیر ورق نازک آلومینیوم (شکل ۳-ب) افزایش می‌یابد و سطح ولتاژ الکترود مرجع را افزایش و اختلاف پتانسیل بین دو الکترود را به مرور زمان کاهش می‌دهد.

۳-۴- سازوکار آشکارسازی گاز

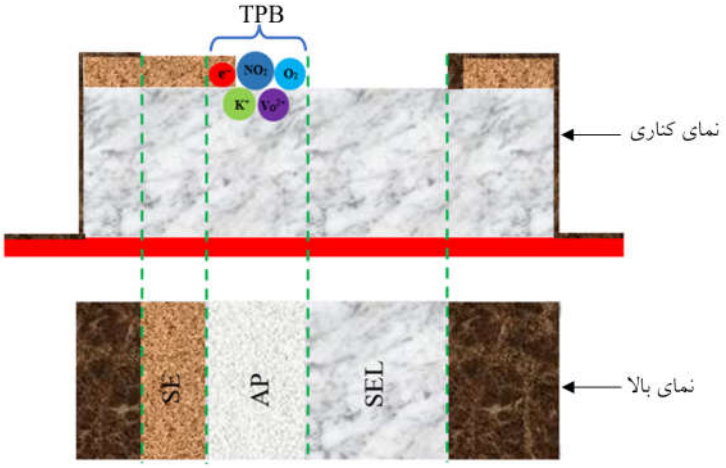
حسگرهای پتانسیلی به‌صورت کلی به دو گروه نرنستی[۲۵] و پتانسیل مخلوط[۲۶] تقسیم می‌شوند. در حسگرهای نرنستی الکترود مرجع به‌صورت کامل از تغییرات محیط ایزوله می‌شود تا یک ولتاژ ثابت را به‌عنوان مرجع فراهم کند. درحالی‌که الکترود آشکارساز در معرض گاز هدف قرار می‌گیرد و در فرایند آشکارسازی نقش‌آفرینی می‌کند.

در حسگرهای پتانسیل مخلوط، الکترودها از دو جنس مختلف هستند و هر دو الکترود در معرض گاز هدف قرار می‌گیرند. در واقع تفاوت سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی صورت گرفته در اثر حضور گاز در دو الکترود باعث تغییر نیرومحرکه الکتریکی حسگر می‌شود.

براساس دسته‌بندی صورت گرفته توسط وپنر، حسگرهای نرنستی، خود به سه گروه حسگرهای نوع-I، نوع-II و نوع-III تقسیم می‌شوند (۱۹). در حسگرهای نوع-I یون متحرک موجود در ساختار ماده الکترولیت از جنس گاز هدف است. در حسگرهای نوع-II، در ساختار الکترولیت، یک یون غیرمتحرک هم‌جنس با گاز هدف وجود دارد. اما در حسگرهای نوع-III هیچ یون (متحرک یا غیرمتحرک) هم‌جنس با گاز هدف وجود ندارد بلکه فرایند آشکارسازی به کمک یک فاز جانبی یا کمکی[۲۷] صورت می‌گیرد. این فاز معمولاً در فرایند ساخت بین الکترود و الکترولیت قرار می‌گیرد، اما گاهی این‌گونه نیست بلکه پس از قرار گرفتن حسگر در معرض گاز، چنین فازی به‌صورت خودبه‌خودی ایجاد می‌شود.

در مورد حسگر ساخته شده در کار تحقیقاتی حاضر، با توجه به محرز شدن حضور یون کربنات (CO_3^{2-}) در ساختار الکترولیت جامد K_2CO_3/Al_2O_3 با آنالیز FTIR که نمایانگر الکترولیز شدن K_2CO_3 درون ساختارِ سنتز شده است، یون‌های متحرک و غیر متحرک موجود در ساختار این ماده الکترولیت، به‌ترتیب یون‌های پتاسیم (K^+) و کربنات (CO_3^{2-}) در نظر گرفته می‌شوند زیرا جرم و حجم یون پتاسیم بسیار کوچک‌تر از یون کربنات است و انتظار می‌رود قابلیت تحرک به مراتب بیش‌تری نسبت به آن داشته باشد. از طرفی می‌دانیم گاز مورد آشکارسازی NO_2 است؛ بنابراین هیچ یون مشترکی بین الکترولیت و گاز هدف وجود ندارد. از سوی دیگر در حین فرایند ساخت، فاز کمکی در بین الکترود و الکترولیت قرار نگرفته است. در نتیجه می‌توان ساختار ارائه شده در این کار را یک حسگر نرنستی نوع-III بدون فاز کمکی در نظر گرفت. همان‌طور که اشاره شد یون‌های پتاسیم نقش حامل‌های بار الکتریکی را در الکترویت K_2CO_3/Al_2O_3 ایفا می‌کنند؛ بنابراین برهم‌کنش بین NO_2، O_2 و K^+ در فصل مشترک الکترود-الکترولیت که یک منبع غنی الکترون به‌منظور برقراری یک واکنش تعادلی الکتروشیمیایی است، باعث تشکیل لایه‌ای از نیترات و نیتریت پتاسیم طبق واکنش نشان داده شده در رابطه (۱) می‌شود.

$$2K^+ + 2NO_2 + 1/2O_2 + V_O^{2+} + 4e^- \leftrightarrow KNO_2 + KNO_3 \quad (۱)$$



شکل ۱۱- طرح‌واره از ساختار حسگر و سازوکار ایجاد فاز کمکی (AP) در مرز سه‌گانه (TPB).

طرح‌واره‌ای از مرز سه‌گانه[۲۸] تشکیل شده در سطح حسگر در شکل (۱۱) نشان داده شده است؛ بنابراین وقتی حسگر در معرض گاز NO_2 قرار می‌گیرد، ابتدا جهت واکنش الکتروشیمیایی نشان داده شده در رابطه (۱) به‌سمت تولید فراورده‌ها (مولکول‌های KNO_2 و KNO_3) است و در نتیجه یک فاز کمکی (AP) مطابق طرح‌واره‌ی شکل (۱۱)، بین الکترود آشکارساز و الکترولیت تشکیل می‌شود تا شرایط برای آشکارسازی پتانسیلی گاز NO_2 فراهم شود. سپس، با برقراری تعادل ترمودینامیک واکنش (۱)، تغییر قابل ملاحضه‌ای در نیرومحرکه الکتریکی حسگر مطابق قاعده نرنست[۲۹] ایجاد می‌شود که در ادامه جزئیات مربوط به آن مورد بحث قرار خواهد گرفت.

تغییرات انرژی آزاد واکنش‌های شیمیایی را در دما و فشار ثابت می‌توان با استفاده از رابطه (۲) به‌صورت پتانسیل الکتروشیمایی ذرات درگیر در واکنش بیان کرد.

$$\Delta G = \sum \upsilon_j \bar{\mu}_j \qquad (۲)$$

در رابطه فوق ΔG انرژی آزاد گیبس، υ_j ضریب استوکیومتری ذره j و $\bar{\mu}_j$ پتانسیل الکتروشیمیایی ذره j هستند. پتانسیل الکتروشیمیایی $\bar{\mu}_j$ برابر با مجموع پتانسیل شیمیایی (μ_j) و پتانسیل الکترواستاتیک ذرات است که به‌صورت رابطه (۳) بیان می‌شود.

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + nFq \qquad (۳)$$

در رابطه (۳)، n، F و q به‌ترتیب تعداد بار الکتریکی ذره، ثابت فارادی و مقدار بار الکتریکی یک الکترون (برحسب کولن) هستند. پتانسیل شیمیایی ذرات نیز از رابطه (۴) حاصل می‌شود.

$$\mu_j = \dot{\mu}_j + RTLnP_j \qquad (۴)$$

در معادله فوق $\dot{\mu}_j$ پتانسیل استاندارد ذره j، R ثابت عمومی گازها، T دمای مطلق بر حسب کلوین و P_j فشار جزئی ذره j هستند. با توجه به اینکه الکترود مرجع ایزوله شده است و فقط الکترود آشکارساز در معرض گاز NO_2 قرار می‌گیرد، یک سلول الکتروشیمیایی مطابق ساختار زیر به وجود می‌آید:

$$NO_2,\ O_2,\ Au^{II} \| KNO_2 + KNO_3 \| K_2CO_3\text{-}Al_2O_3 \|^{I} Au,\ O_2$$

با توجه به روابط (۲) الی (۴)، تغییرات انرژی آزاد گیبس مربوط به واکنش الکتروشیمیایی مشخص شده در رابطه (۱) را می‌توان به‌صورت رابطه (۵) نوشت:

$$\Delta G^{II} = \dot{\mu}^{II}_{KNO_2} + \dot{\mu}^{II}_{KNO_3} - 2\bar{\mu}^{II}_{K^+} - V^{2+}_{O} - 2\dot{\mu}^{II}_{NO_2}$$
$$-2RTLnP^{II}_{NO_2} - \frac{1}{2}\dot{\mu}^{II}_{O_2} - \frac{1}{2}RTLnP^{II}_{O_2} - 4\bar{\mu}^{II}_{e^-} \qquad (۵)$$

در سمت الکترود مرجع تعادل الکتروشیمیایی نشان داده شده در رابطه (۶) برقرار می‌شود.

$$2K^+ + 1/2\ O_2 + V_O^{2+} + 4e^- \leftrightarrow K_2O \qquad (۶)$$

تغییرات انرژی آزاد گیبس مربوط به رابطه (۶) به‌صورت رابطه (۷) است:

$$\Delta G^{I} = \dot{\mu}^{II}_{K_2O} - \bar{\mu}^{I}_{Vo^{2+}} - 2\bar{\mu}^{I}_{K^{+}} - \frac{1}{2}\dot{\mu}^{I}_{O_2} - \frac{1}{2}RTLnP^{I}_{O_2} - 4\bar{\mu}^{I}_{e^{-}} \quad (۷)$$

برای یون پتاسیم و نقص اکسیژن[۳۰] مقدار پتانسیل الکتروشیمیایی در فصل مشترک‌های I و II با هم برابر است (رابطه ۸).

$$\bar{\mu}^{I}_{K^{+}} = \bar{\mu}^{II}_{K^{+}} \text{ and } \bar{\mu}^{I}_{Vo^{2+}} = \bar{\mu}^{II}_{Vo^{2+}} \quad (۸)$$

در تعادل ترمودینامیک تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش‌های الکتروشیمیایی باید برابر با صفر باشد؛ بنابراین طبق رابطه (۹) خواهیم داشت:

$$\Delta G^{I} = \Delta G^{II} = 0 \quad (۹)$$

با استفاده از روابط (۵)، (۷)، (۸) و (۹) و با توجه به تعریف نیرومحرکه الکتریکی می‌توان روابط (۱۰) و (۱۱) را به صورت زیر نوشت:

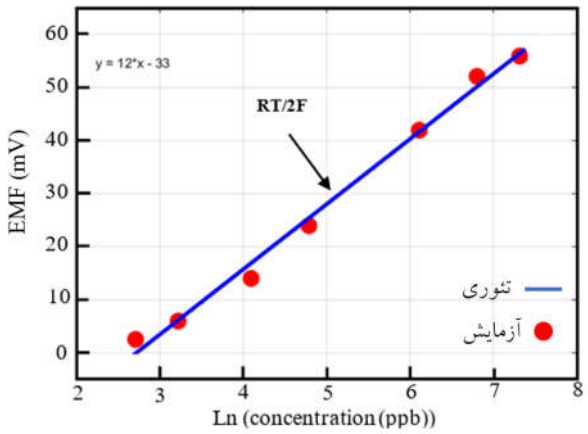
$$EMF = \frac{\bar{\mu}^{II}_{e^{-}} - \bar{\mu}^{I}_{e^{-}}}{F} = \frac{\dot{\mu}^{II}_{KNO_2} + \dot{\mu}^{II}_{KNO_3} - \dot{\mu}^{I}_{K_2O} - 2\dot{\mu}^{II}_{NO_2}}{4F} - \frac{RT}{8F}Ln\frac{P^{II}_{O_2}}{P^{I}_{O_2}} + \frac{RT}{2F}LnP^{II}_{NO_2} \quad (۱۰)$$

$$E_0 = \frac{\dot{\mu}^{II}_{KNO_2} + \dot{\mu}^{II}_{KNO_3} - \dot{\mu}^{I}_{K_2O} - 2\dot{\mu}^{II}_{NO_2}}{4F} \quad (۱۱)$$

با توجه به اینکه فشار جزئی اکسیژن در سمت دو الکترود یکسان است ($P^{II}_{O_2} = P^{I}_{O_2}$) و با در نظر گرفتن رابطه (۱۱) می‌توانیم رابطه نیرومحرکه الکتریکی حسگر را به‌صورت رابطه (۱۲) بنویسیم.

$$EMF = E_0 + \frac{RT}{2F}LnP_{NO_2} \quad (۱۲)$$

از آنجایی که آزمایش‌های آشکارسازی گاز در دمای اتاق یعنی ۲۵ °C انجام شده است، عبارت RT/2F برابر خواهد بود با ۱۲/۸ mV مقدار E_0 نیز با برازش نقاط حاصل از آزمایش برابر با مقدار ۳۳ mV- محاسبه شد. با جایگذاری این دو مقدار در رابطه (۱۲)، نمودار آبی رنگ نشان داده شده در شکل (۱۲) حاصل می‌شود. در این شکل تغییرات پاسخ حسگر بر حسب



شکل ۱۲- تغییرات پاسخ حسگر بر حسب لگاریتم طبیعی غلظت گاز NO_2.

لگاریتم طبیعی غلظت گاز NO_2 رسم شده است به‌طوری‌که دایره‌های توپر قرمز رنگ، نقاط حاصل از آزمایش را مشخص می‌کنند. می‌توان مشاهده کرد که منحنی حاصل از رابطه تئوری با دقت بالایی نقاط حاصل از آزمایش را دنبال می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در کار حاضر یک حسگر پتانسیلی دمای اتاق با قابلیت آشکارسازی و سنجش غلظت گاز NO_2 در محدوده ppb در دمای اتاق معرفی شده است. برای ساخت این حسگر یک ماده الکترولیت جامد جدید با ترکیب پتاسیم کربنات و آلومینا با یک روش آسان به‌صورت شیمیایی سنتز شده است و برای ایجاد الکترودهای مرجع و آشکارساز، از لایه‌نشانی نانوذرات طلا به روش کندوپاش استفاده شده است. مطالعات مشخصه‌یابی نشان دادند که حسگر ساخته شده قادر است تراکم‌های ناچیز گاز NO_2 را با انتخاب‌گری ایده‌آل و حساسیت بالا به‌صورت پتانسیلی اندازه‌گیری کند. حد تشخیص این حسگر به گاز NO_2 برابر با ۱۵ ppb ثبت شده است که عملکرد ایده‌آلی در دمای اتاق محسوب می‌شود. آزمایش‌های مربوط به اندازه‌گیری غلظت‌های مختلف و رسم منحنی کالیبراسیون مشخص کردند که تغییرات پاسخ حسگر بر حسب غلظت گاز NO_2 به‌صورت لگاریتمی است که نشانگر تبعیت سازوکار حسگری از قاعده

نرنست است. مدل تئوری ارائه شده به‌منظور توصیف سازوکار آشکارسازی گاز بر اساس رابطه نرنست می‌تواند مشاهدات تجربی و داده‌های حاصل از آزمایش را با دقت بالایی دنبال کند. با توجه به عملکرد مطلوب حسگر در سنجش غلظت گاز NO_2 در محدوده ppb در دمای اتاق، از حیث حساسیت، انتخابگری، تکرارپذیری پاسخ، طول عمر مفید و عدم تأثیرپذیری مؤثر از عوامل محیطی نظیر رطوبت، می‌توان آن را یک گزینه ایده‌ال برای کاربردهای واقعی در ارتباط با سنجش کیفیت هوای محیط به‌شمار آورد.

واژه‌نامه

1. lean NOx trap (LNT)
2. interdigital
3. solid state gas sensors
4. electromotive force (EMF)
5. solid electrolyte (SEL)
6. reference electrode (RE)
7. sensing electrode (SE)
8. yttria stabilized zirconia (YSZ)
9. NASICON
10. annealing
11. X-ray diffraction (XRD)
12. scanning electron microscopy (SEM)
13. orthorhombic columbite structure
14. sputtering
15. Merck
16. Sigma Aldrich
17. magnet stirrer
18. heater
19. mass flow controller (MFC)
20. SANWA
21. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
22. energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
23. Fourier transform infrared (FTIR)
24. bidentate carbonate species
25. Nernstian
26. mixed potential
27. auxiliary phase (AP)
28. three phase boundary (TPB)
29. Nernst equation
30. oxygen vacancy

تشکر و سپاسگزاری

این اثر تحت حمایت مادی بنیاد ملی علم ایران (INSF) و ستاد توسعه فناوری‌های نانو و میکرو برگرفته شده از طرح شماره ۴۰۲۹۶۳۳ انجام شده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ‌نوع تضاد منافعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

مراجع

1. Groß A, Hanft D, Beulertz G, Marr I, Kubinski DJ, Visser JH, Moos, R. The effect of SO_2 on the sensitive layer of a NOx dosimeter. Sens Actuators B. 2013; 187: 153-161. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.039
2. Schönauer-Kamin D, Marr I, Zehentbauer M, Zängle C, Moos R. Characterization of the sensitive material for a resistive NOx gas dosimeter by DRIFT spectroscopy. Sens Actuators B. 2020; 320: 128568. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128568
3. Groß A, Weller T, Tuller HL, Moos R. Electrical conductivity study of NOx trap materials $BaCO_3$ and K_2CO_3/La-Al_2O_3 during NOx exposure. Sens Actuators B. 2013; 187: 461-470. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.083
4. Groß A, Bishop SR, Yang DJ, Tuller HL, Moos R. The electrical properties of NOx-storing carbonates during NOx exposure. Solid State Ion. 2012; 225: 317-323. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.05.009
5. Groß A, Richter M, Kubinski DJ, Visser JH, Moos R. The effect of the thickness of the sensitive layer on the performance of the accumulating NOx sensor. Sens. 2012; 12: 12329-12346. https://doi.org/10.3390/s120912329
6. Hesterberg TW, Bunn WB, McClellan RO, Hamade AK, Long CM, Valberg PA. Critical review of the human data on short-term nitrogen dioxide (NO_2) exposures: evidence for NO_2 no-effect levels. Crit Rev Toxicol. 2009; 39:743-781. https://doi.org/10.3109/10408440903294945

7. Anttila P, Tuovinen JP, Niemi JV. Primary NO_2 emissions and their role in the development of NO_2 concentrations in a traffic environment. Atmos Environ. 2011; 45: 986-992. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.050
8. Lee SW, Lee W, Hong Y, Lee G, Yoon DS. Recent advances in carbon material-based NO_2 gas sensors. Sens Actuators B. 2018; 255: 1788-1804. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.203
9. Shishiyanu ST, Shishiyanu TS, Lupan OI. (2005). Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO_2 gas sensor. Sens Actuators B. 2005; 107: 379-386. https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.030
10. Pham T, Li G, Bekyarova E, Itkis ME, Mulchandani A. MoS_2-based optoelectronic gas sensor with sub-parts-per-billion limit of NO_2 gas detection. ACS nano. 2019; 13: 3196-3205. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08778
11. Pasierb P, Rekas M. Solid-state potentiometric gas sensors—current status and future trends. J Solid State Electrochem. 2009; 13: 3-25. https://doi.org/10.1007/s10008-008-0556-9
12. Janata J, Josowicz M. Organic semiconductors in potentiometric gas sensors. J Solid State Electrochem. 2009; 13: 41-49. https://doi.org/10.1007/s10008-008-0597-0
13. Hossein-Babaei F. Gas Sensors: Fundamentals, Applications, and Scope. J Cont 2014; 8: 1-25.
14. Sekhar PK, Brosha EL, Mukundan R, Linker KL, Brusseau C, Garzon FH. Trace detection and discrimination of explosives using electrochemical potentiometric gas sensors. J Hazard Mater. 2011; 190: 125-132. 10.1016/j.jhazmat.2011.03.007
15. Yang JC, Dutta PK. High temperature potentiometric NO_2 sensor with asymmetric sensing and reference Pt electrodes. Sens Actuators B. 2010; 143: 459-463. https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.023
16. Zhuiykov S, Miura N. Development of zirconia-based potentiometric NOx sensors for automotive and energy industries in the early 21st century: What are the prospects for sensors?. Sens Actuators B. 2007; 121: 639-651. https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.03.044
17. Obata K, Matsushima S. NASICON-based NO_2 device attached with metal oxide and nitrite compound for the low temperature operation. Sens Actuators B. 2008; 130: 269-276. https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.142
18. Zou J, Zheng Y, Li J, Zhan Z, Jian J. (2015). Potentiometric NO_2 sensors based on thin stabilized zirconia electrolytes and asymmetric $(La_{0.8}Sr_{0.2})$ 0.95 MnO_3 electrodes. Sens. 2015; 15: 17558-17571. https://doi.org/10.3390/s150717558
19. Yamazoe N, Miura N. Potentiometric gas sensors for oxidic gases. J Electroceram. 1998; 2: 243-255. https://doi.org/10.1023/A:1009974506712
20. Zhou L, Yuan Q, Li X, Xu J, Xia F, Xiao J. The effects of sintering temperature of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_2FeMnO_{6-\delta}$ on the NO_2 sensing property for YSZ-based potentiometric sensor. Sens Actuators B. 2015; 206: 311-318. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.018
21. Guan Y, Li C, Cheng X, Wang B, Sun R, Liang X, Zhao J, Chen H, Lu, G. Highly sensitive mixed-potential-type NO_2 sensor with YSZ processed using femtosecond laser direct writing technology. Sens Actuators B. 2014; 198: 110-113. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.098
22. Liu F, Wang B, Yang X, Guan Y, Sun R, Wang Q, Liang X, Sun P, Lu G. High-temperature stabilized zirconia-based sensors utilizing MNb_2O_6 (M: Co, Ni and Zn) sensing electrodes for detection of NO_2. Sens Actuators B. 2016; 232: 523-530. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.139
23. Alonso DM, Mariscal R, Moreno-Tost R, Poves MZ, Granados ML. Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/γ-Al_2O_3 catalysts. Catal Commun. 2007; 8: 2074-2080. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.04.003
24. Kuśtrowski P, Chmielarz L, Bożek E, Sawalha M, Roessner F. Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg–Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH_3 and CO_2. Mater Res Bull. 2004; 39: 263-281. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.032
25. Montanari T, Castoldi L, Lietti L, Busca G. Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina. Appl Catal A. 2011; 400: 61-69. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.016
26. Du H, Williams CT, Ebner AD, Ritter J A. In situ FTIR spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO_2 in K-promoted HTlc. Chem Mater. 2010; 22: 3519-3526. https://doi.org/10.1021/cm100703e
27. Zhang B, Cheng M, Liu G, Gao Y, Zhao L, Li S, Wang Y, Liu F, Liang X, Zhang T, Lu G. Room temperature NO_2 gas sensor based on porous Co3O4 slices/reduced graphene oxide hybrid. Sens Actuators B. 2018; 263: 387-399. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.117
28. Geng X, Lahem D, Zhang C, Li CJ, Olivier MG, Debliquy M. (2019). Visible light enhanced black NiO sensors for ppb-level NO_2 detection at room temperature. Ceram Int. 2019; 45: 4253-4261. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.097
29. You R, Han DD, Liu F, Zhang YL, Lu G. Fabrication of flexible room-temperature NO_2 sensors by direct laser writing of In_2O_3 and graphene oxide composites. Sens Actuators B. 2018; 277: 114-120. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.179
30. Yu H, Yang T, Wang Z, Li Z, Zhao Q, Zhang M. pN heterostructural sensor with SnO-SnO_2 for fast NO_2 sensing response properties at room temperature.

Sens Actuators B. 2018; 258: 517-526. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.165
31. Geng X, Lu P, Zhang C, Lahem D, Olivier MG, Debliquy M. Room-temperature NO_2 gas sensors based on rGO@ ZnO_{1-x} composites: Experiments and molecular dynamics simulation. Sens Actuators B. 2019; 282: 690-702. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.123
32. Gu K, Song X, Zhang Q, Zhang M. Novel ginkgo-like core-shell WO_3 for enhanced ppb-level NO_2 sensing at room temperature. Sens Actuators B. 2023; 382: 133453. https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133453
33. Zhang Y, Gu T, Liu F, Jiang L, Lv S, Wang J, Pan S, Jia X, Sun P, Gao Y, Lu G. (2023). Room temperature mixed-potential solid-electrolyte NO_2 sensor for environmental monitoring. Sens Actuators B. 2023; 390: 133943. https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133943.