

## ساخت و مشخصه‌یابی حسگر پتانسیلی بسیار حساس به گاز NO<sub>2</sub> مبتنی بر ماده مرکب K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

مجید داوطلب قاضی محله<sup>۱\*</sup>، سید محسن حسینی گلگو<sup>۱</sup> و حجت‌اله زمانی<sup>۲</sup>

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 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  $\Delta V = V_{\text{gas}} - V_{\text{air}}$  که  $V_{\text{air}}$  و  $V_{\text{gas}}$  به ترتیب نمایانگر ولتاژ حسگر در معرض گاز و هوای تمیز هستند، به ۶۰ ppb گاز NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>، K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

## Manufacturing and Characterization of a Potentiometric Sensor Highly Sensitive to NO<sub>2</sub> Gas, based on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Material

M. Davtalab-Ghazimahalleh<sup>1\*</sup>, S. M. Hosseini-Golgoo<sup>1</sup> and H. Zamani<sup>2</sup>

1- Department of Electrical Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

2- Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

### ABSTRACT

NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite material, was employed as solid electrolyte to fabricate a potentiometric sensor for the detection of extremely low NO<sub>2</sub> 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). Typically, the sensor's response ( $\Delta V = V_{\text{gas}} - V_{\text{air}}$ , where  $V_{\text{gas}}$  and  $V_{\text{air}}$  are its voltages in NO<sub>2</sub> contaminated air and clean air, respectively) toward 60 ppb NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> gas, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ۱- مقدمه

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<sup>۲</sup> روی زیرپایه‌ی آلومینا لایه‌نشانی می‌شوند و سپس ماده LNT روی ناحیه الکتروود پوشانده می‌شود. این آشکارسازها قادر به اندازه‌گیری غلظت‌های پایین NO<sub>2</sub> در دماهای بالا (۲۰۰ الی ۳۵۰ °C) هستند (۴ و ۵).

NO<sub>2</sub> گازی خورنده، سمی 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

مواد جاذب NO<sub>x</sub> (LNT)<sup>۱</sup> که عموماً شامل اکسید یا کربنات فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی هستند، به‌عنوان ماده حساس برای ساخت آشکارسازهای انباشتی (انتگرالی) مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱-۳). 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<sub>x</sub> شامل NO و NO<sub>2</sub> نشان داده‌اند و به همین خاطر در کاربردهای مربوط به ساخت کاتالیست به‌منظور جلوگیری از انتشار آلاینده‌های گازی NO<sub>x</sub> در هوای محیط از طریق آگزوز 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 منحصره‌فردی برای این مواد محسوب می‌شود. گزارش‌های متعددی از ساخت آشکارسازهای انباشتی مبتنی بر این مواد وجود دارد. این افزارها تفاوت عمده‌ای با حسگرهای گاز

مشکلات فراوانی را برای سلامت و بهداشت انسان‌ها مخصوصاً 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 ۱ ppm) نیز می‌تواند پیامدهای خطرناکی برای سلامت افراد داشته باشد و مشکلات حادی از قبیل بیماری‌های ریوی، قلبی و عروقی، انواع سرطان‌ها و سکتة مغزی 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<sup>۳</sup> به دلیل ارزان‌بودن، قابل حمل بودن، روش‌های ساخت آسان، حساسیت بالا و امکان به-کارگیری آسان مورد توجه ویژه محققان برای توسعه ادوات آشکارساز NO<sub>2</sub> قرار دارند. برهم‌کنش الکتروشیمیایی 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. در این بین، 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<sub>2</sub> 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 فرار حساس هستند، این حسگرها انتخابگری قابل قبولی به گاز NO<sub>2</sub> نشان نمی‌دهند. در مقابل حسگرهای پتانسیلی علاوه بر حساسیت بالا، انتخابگری مناسب‌تری نسبت به حسگرهای مقاومتی دارند. اما به دلیل رسانایی ناچیز مواد الکترولیت جامد در دماهای پایین، برای کاربردهای دمای اتاق کارایی ندارند.

حسگرهای پتانسیلی، غلظت گاز NO<sub>2</sub> را به‌وسیله میزان تغییری که در نیروی محرکه الکتریکی<sup>۴</sup> آن‌ها در حضور یک غلظت معین به وجود می‌آید، می‌سنجند (۱۳-۱۱). این حسگرها از یک الکترولیت<sup>۵</sup> جامد و دو الکتروود (یک الکتروود مرجع<sup>۶</sup> و یک الکتروود آشکارساز<sup>۷</sup>) تشکیل می‌شوند. واکنش الکتروشیمیایی بین مولکول‌های گاز و سطح حسگر در ناحیه فصل مشترک الکترولیت-الکتروود 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<sup>۸</sup> و نازیگون<sup>۹</sup> هستند، هرچند گاهی از مواد مرکب دیگری هم برای این منظور استفاده می‌شود (۱۷ و ۱۸). الکتروود 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 الکتروود 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 الکتروود آشکارساز حسگرهای پتانسیلی گزارش شده‌اند. لیهونگ ژو و همکاران (۲۰)، یک حسگر پتانسیلی NO<sub>2</sub> مبتنی بر الکترولیت جامد YSZ و الکتروود آشکارساز (La<sub>0.8</sub> Sr<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub> FeMnO<sub>6</sub> (که به اختصار LFSM نامیده شد) ساختند. آن‌ها به‌منظور بررسی اثر دمای فرایند ترمیم حرارتی<sup>۱۰</sup> الکتروود 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<sup>۱۱</sup> تشکیل فاز پروسکایت دابل ماده LFSM را در هر چهار نمونه نمایان کرد. همچنین مشاهده شد که با افزایش دمای ترمیم حرارتی قلّه غالب (قلّه دارای بیش‌ترین شدت) به دو قلّه شکسته می‌شود و اندکی به‌سمت راست جابجا می‌شود. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی<sup>۱۲</sup> نیز نشان دادند که با افزایش دمای ترمیم حرارتی اندازه دانه‌های ماده چندبلوری رشد می‌یابند به‌طوری‌که اندازه

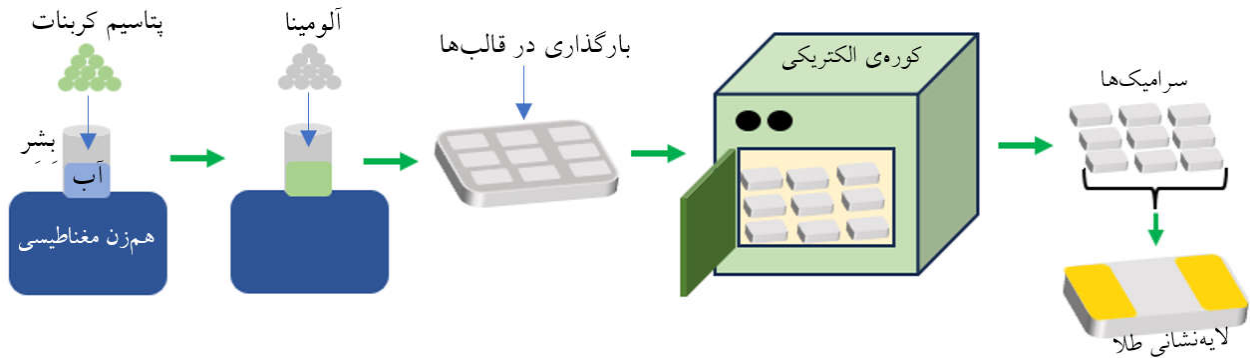
به مصرف مقدار قابل توجهی توان الکتریکی دارد، به علاوه در کاربردهای مربوط به محیط‌های انفجاری نظیر معادن و یا محیط‌های هیدروژنی استفاده از این حسگرها امکان‌پذیر نخواهد بود. از این رو توسعه مواد الکترولیت جدید که امکان آشکارسازی گاز NO<sub>2</sub> در دمای اتاق را فراهم کنند بسیار ضروری است.

در کار حاضر، نشان داده‌ایم که ماده LNT مبتنی بر پتاسیم کربنات (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) می‌تواند به‌عنوان یک الکترولیت جامد ایده‌آل برای توسعه حسگرهای پتانسیلی آشکارساز NO<sub>2</sub> در دمای اتاق مورد استفاده قرار گیرد. با ایجاد تغییراتی در ساختار حسگرهای انباشتی می‌توان به یک حسگر معمولی حساس به گاز NO<sub>2</sub> با قابلیت آشکارسازی به‌صورت پتانسیلی دست یافت. اصلی‌ترین تغییر ایجاد شده مربوط به حذف زیرپایه و فرآیند لایه‌نشانی 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<sup>۱۴</sup>، لایه‌نشانی شدند. به این ترتیب به‌نظر می‌رسد که نقش الکترودها در سنجش گاز مؤثر شده و بازیابی حسگرها را تا حدی تسهیل نماید.

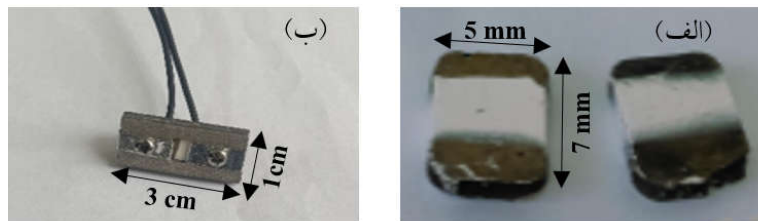
## ۲- مواد و روش تحقیق

مراحل مختلف فرایند سنتز ماده الکترولیت جامد K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به‌صورت طرح‌واره در شکل (۱) نشان داده شده است. به‌منظور سنتز این ماده، ابتدا پودر پتاسیم کربنات محصول شرکت مرک<sup>۱۵</sup> به همراه پودر آلومینای محصول شرکت سیگما آلد ریچ<sup>۱۶</sup>، هردو با میزان خلوص ۹۹ درصد، به مقدار کافی از بازار خریداری شد. ۲/۵ ml آب دی‌یونیزه درون یک بشر ml ۲۵ ریخته شد و سپس مقدار ۰/۸ g پودر پتاسیم کربنات به آن اضافه شد و توسط یک هم‌زن مغناطیسی<sup>۱۷</sup> مجهز به یک گرم-کن<sup>۱۸</sup> الکتریکی با قابلیت تنظیم دما در بازه ۰ الی ۳۶۰ °C، به‌طور کامل در آن حل شد. پس از ۱۵ دقیقه هم خوردن

متوسط دانه‌ها به‌ترتیب برابر با ۰/۱۸، ۰/۲۵، ۰/۴۹ و ۲ μm گزارش شده‌اند. نتایج آزمایش حسگرها در معرض گاز NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> مبتنی بر الکترولیت جامد YSZ و الکترودهای آشکارساز NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ساختند. تصاویر SEM تشکیل ریزساختار NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با اندازه‌ای در محدوده میکرومتر را به‌صورت شیارهای متخلخل، روی سطح ماده الکترولیت نمایان کرد. این حسگر برای اندازه‌گیری غلظت گاز NO<sub>2</sub> 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 MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> که در آن M یکی از فلزات کبالت (Co)، نیکل (Ni) و روی (Zn) است، برای ساخت حسگرهای پتانسیلی NO<sub>2</sub> استفاده کردند. در واقع آن‌ها در این کار اثر به‌کار گرفتن هریک از این فلزات در ساختار الکترودهای آشکارساز را بر مشخصات حسگر، مورد بررسی قرار دادند. نتایج XRD برای هر سه ماده CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>، NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> و ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> تشکیل ساختار بلوری کولمبیت راست‌لوزی<sup>۱۳</sup> را نشان داد. آزمایش‌های مربوط به مشخصه‌یابی در حضور گاز NO<sub>2</sub> نشان دادند که ماده CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> حساسیت بیش‌تری نسبت به دو ساختار دیگر به این گاز ایجاد می‌کند. دمای آشکارسازی NO<sub>2</sub> توسط حسگرهای ساخته شده در این کار ۷۵۰ °C گزارش شده است. گزارش‌های متعدد دیگری نیز در خصوص ساخت حسگرهای پتانسیلی NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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



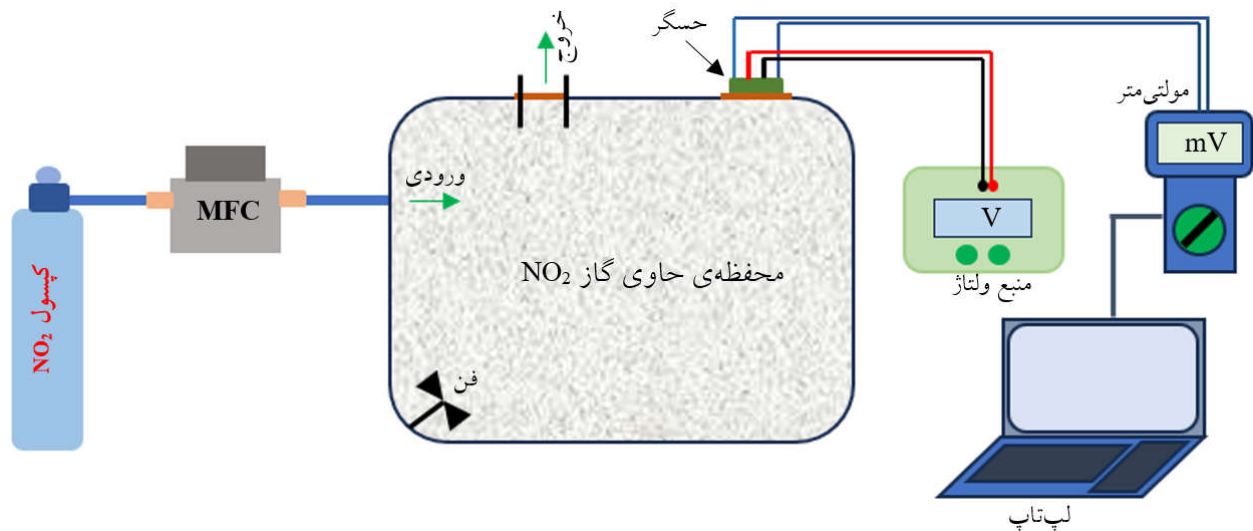
شکل ۱- طرح‌واره‌ای از مراحل مختلف فرایند سنتز ماده الکترولیت و ساخت سرامیک‌های حسگر.



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

پتاسیم کربنات درون آب دی‌یونیزه و حل شدن در آن، مقدار  $gr$   $\frac{3}{2}$  پودر آلومینا به تدریج به این محلول اضافه شد و در نهایت یک ماده سفیدرنگ خمیری شکل حاصل شد. این ماده خمیری سپس درون قالب‌های مکعب‌مستطیل با ابعاد  $5 \times 7 \times 1 \text{ mm}^3$  بارگذاری شد و پس از اندکی خشک شدن در دمای محیط، به کمک گرم‌کن هم‌زن مغناطیسی در دمای  $120^\circ \text{C}$  به مدت ۴۵ دقیقه در هوای آزاد حرارت یافت تا سرامیک‌های ایجادشده به طور کامل خشک شوند و از حالت نرم و خمیری خارج گردند. در مرحله بعدی، این سرامیک‌ها ابتدا از قالب‌ها خارج شدند و به منظور گذراندن مرحله اصلی فرایند ترمیم حرارتی، به درون یک کوره الکتریکی انتقال یافتند و به مدت ۴ ساعت در دمای  $650^\circ \text{C}$  حرارت یافتند. سرانجام پس از انجام فرایند ترمیم حرارتی سرامیک‌های لایه ضخیم با ابعاد فوق ساخته شدند. الکترودهای مرجع و آشکارساز به صورت لایه‌ای نازک از نانوذرات طلا با ضخامت تقریبی  $50 \text{ nm}$ ، 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 به ترتیب در شکل‌های (۲-الف و ۲-ب) نشان داده شده‌اند. برای آزمایش حسگر در معرض گاز  $\text{NO}_2$  از یک محفظه  $175$  لیتری استفاده شد به طوری که ابتدا غلظت مشخصی از این گاز به وسیله کنترل‌کننده جریان جرمی  $19$  از یک کپسول استاندارد آزمایشگاهی  $5$  لیتری درون محفظه تزریق و برای همگن شدن گاز از یک فن استفاده می‌شد. سپس حسگر از طریق دریچه تعبیه شده روی محفظه در معرض گاز قرار می‌گرفت و تغییرات ولتاژ به وسیله مولتی‌متر سانوا  $20$  اندازه‌گیری و داده‌های حاصل از آن از طریق یک کابل رابط و نرم‌افزار واسط (PCLink) در کامپیوتر به صورت 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. طرح‌واره سامانه آزمایش گاز و جمع‌آوری داده، شامل همه وسایل و



شکل ۳- طرح‌واره سامانه انجام آزمایش گاز NO<sub>2</sub> و جمع‌آوری داده‌های حسگر.

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 CuK $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ Å استفاده شده است. در این طیف قله‌های مربوط به ماده Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و برخی از قله‌های مربوط به ماده KAl(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> که به ترتیب بر طیف‌های استاندارد شماره ۱۴۶۸-۴۲ و ۲۱-۰۹۷۹ از مرجع JCPDS منطبق‌اند، پدیدار شده‌اند.

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

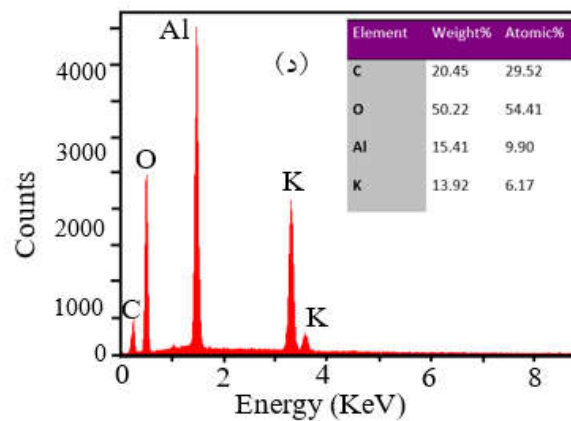
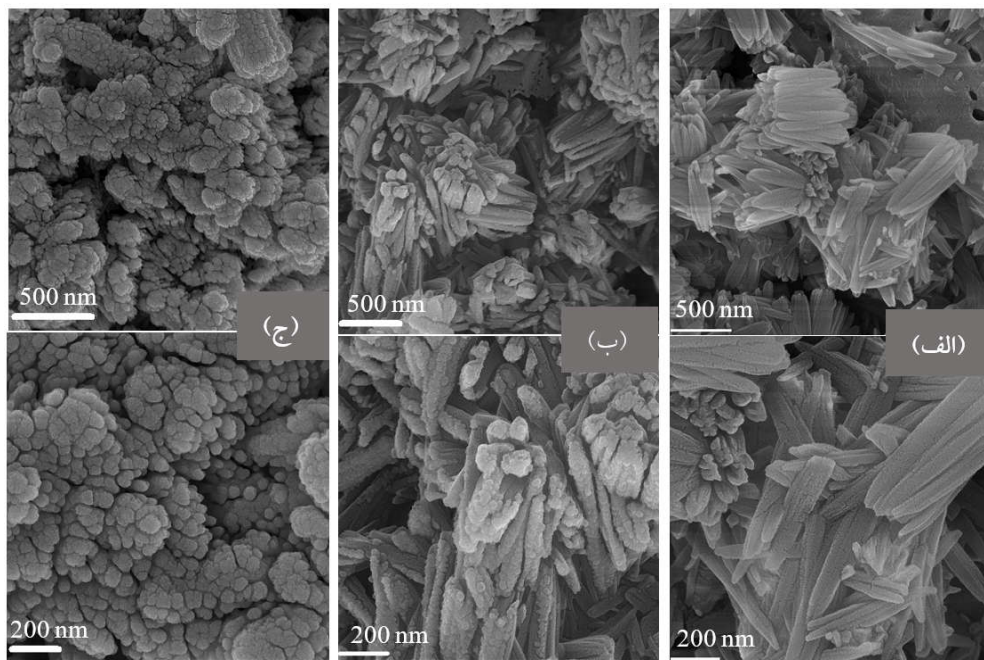
دره‌های کوچک و پرتعداد نمایان‌شده در محدوده ۳۴۰۰ الی ۳۸۰۰ cm<sup>-1</sup> به کشش سطحی گروه‌های هیدروکسیل مرتبط می‌شوند. دره موجود در ۱۴۷۸ cm<sup>-1</sup> به کربنات‌های تک‌شاخه مربوط می‌شود. دره‌های موجود در عدد موج ۱۰۳۶ و ۱۱۰۵ cm<sup>-1</sup> متعلق به یون‌های کربنات هستند (۲۶-۲۴). نهایتاً

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

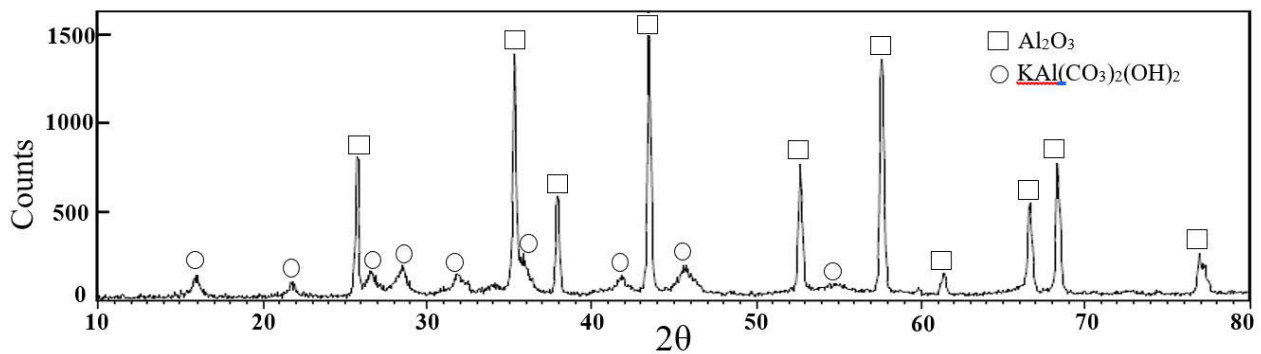
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی مورفولوژی سرامیک‌های ساخته شده

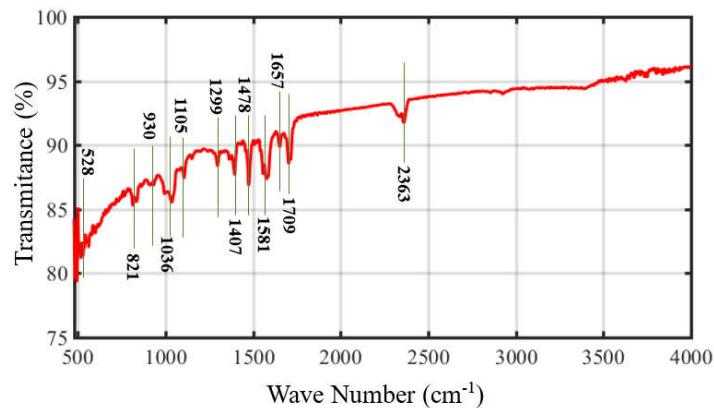
تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۲۱</sup> مربوط به نواحی مختلف حسگر شامل الکترولیت، فصل مشترک الکتروود-الکترولیت و الکتروود، به ترتیب در شکل‌های (۴-الف) الی (۴-ج)، در دو مقیاس ۲۰۰ و ۵۰۰ nm نشان داده شده‌اند. در شکل (۴-الف)، مشاهده می‌شود که ماده الکترولیت جامد به صورت خوشه‌هایی از دانه‌های میله‌ای شکل رشد یافته‌اند. در شکل (۴-ب) مشاهده می‌شود که در ناحیه فصل مشترک، نانوذرات طلا روی دانه‌های چندبلوری الکترولیت جامد به صورت جزئی پراکنده شده‌اند. در شکل (۴-ج) نیز می‌توان مشاهده کرد که دانه‌های چندبلوری الکترولیت جامد به طور کامل با لایه‌ای از نانوذرات طلا پوشیده شده‌اند. نتایج آزمون ارزیابی عنصری با طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس<sup>۲۲</sup> که در شکل (۴-د) نشان داده شده است، عناصر موجود در ماده مرکب K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را به وضوح تأیید می‌کند. درصد‌های وزنی و مولکولی هریک از عناصر حاضر در ماده مرکب فوق



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نواحی مختلف سطح حسگر شامل الف) الکترولیت، ب) فصل مشترک الکترولیت-الکتروود و ج) الکتروود. 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 سنتز شده.



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

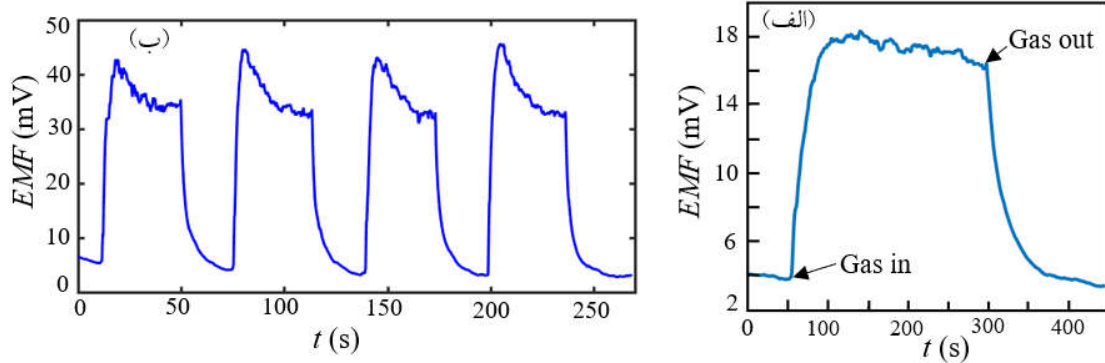
از گزارش‌های موجود در مقالات، کاهش قابل‌توجهی را نشان می‌دهند. مقایسه‌ای بین عملکرد حسگر ساخته شده در کار حاضر با تعدادی از برجسته‌ترین حسگرهای دمای اتاق گزارش شده در مقالات، از حیث زمان‌های پاسخ و بازیابی و حد تشخیص، در جدول (۱) صورت گرفته است. در این جدول بهبود عملکرد حسگر ساخته شده در این کار نسبت به تعدادی از کارهای مشابه، به وضوح قابل مشاهده است. حد تشخیص حسگر ساخته شده در کار تحقیقاتی حاضر نسبت به گاز دی‌اکسید نیتروژن در دمای اتاق ۱۵ ppb است. میزان پاسخ حسگر به این غلظت برابر با ۲ mV است و زمان‌های پاسخ و بازیابی نیز به ترتیب برابر با ۴۷ و ۵۸ ثانیه ثبت شده‌اند. برای بررسی تکرارپذیری پاسخ حسگر، پاسخ‌های دینامیکی به غلظت ۵۰۰ ppb 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 ثبت شده در تکرارهای مختلف قرابت زیادی با یکدیگر دارند و تکرارپذیری مناسب پاسخ حسگر را به صورت واضح به نمایش می‌گذارند. به منظور بررسی طول عمر مفید حسگر، پاسخ استاتیک ( $\Delta V$ ) آن به غلظت ۵۰۰ ppb 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.

دره‌های به وجود آمده در محدوده ۵۰۰ الی ۶۰۰  $cm^{-1}$  به چهاروجهی‌های Al-O و دره بزرگ ایجاد شده 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 ۶۰ ppb گاز  $NO_2$  در دمای اتاق ( $25^\circ C$ ) 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 ۱۴ mV است که سیگنال قدرتمندی برای دماهای پایین محسوب می‌شود. علاوه بر میزان پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی نیز مشخصه‌های مهمی در عملکرد حسگر به خصوص در کاربردهای واقعی صنعتی به شمار می‌روند. این دو پارامتر به ترتیب به صورت 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  $V_{air}$  و  $V_{gas}$  در فرایند بازیابی، تعریف می‌شوند. همان‌طور که در شکل (۷-الف) مشاهده می‌شود، این زمان‌ها برای غلظت فوق در دمای اتاق به ترتیب برابر با ۵۰ و ۷۷ ثانیه هستند که در مقایسه با بسیاری

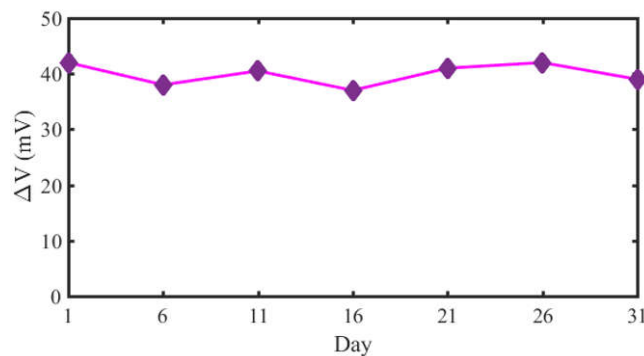




شکل ۷- الف) پاسخ دینامیکی حسگر به ۶۰ ppb گاز NO<sub>2</sub> و ب) پاسخ دینامیکی حسگر به ۵۰۰ ppb گاز NO<sub>2</sub> در چهار تکرار پی‌درپی، در دمای اتاق.

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

مرجع	حد تشخیص (ppb)	زمان پاسخ/زمان بازیابی (s)	غلظت (ppb)	ماده حساس
[۲۷]	۵۰	۲۴۰۰/۹۰	۵۰۰۰	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO
[۲۸]	۵۷	۱۷۴۶/۷۹۲	۳۷۲	NiO
[۲۹]	۵۰	۷۹۸/۲۵۲	۵۰۰	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @rGO
[۳۰]	۱۰۰	۳۰۰/۵۷	۲۰۰	SnO-SnO <sub>2</sub>
[۳۱]	۵۰	۱۵۰/۹۰	۱۰۰	rGO@ZnO <sub>1-x</sub>
[۳۲]	۳۰	۱۲۸۶/۴۹۲	۱۰۰	WO <sub>3</sub>
کار حاضر	۱۵	۷۷/۵۰	۶۰	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

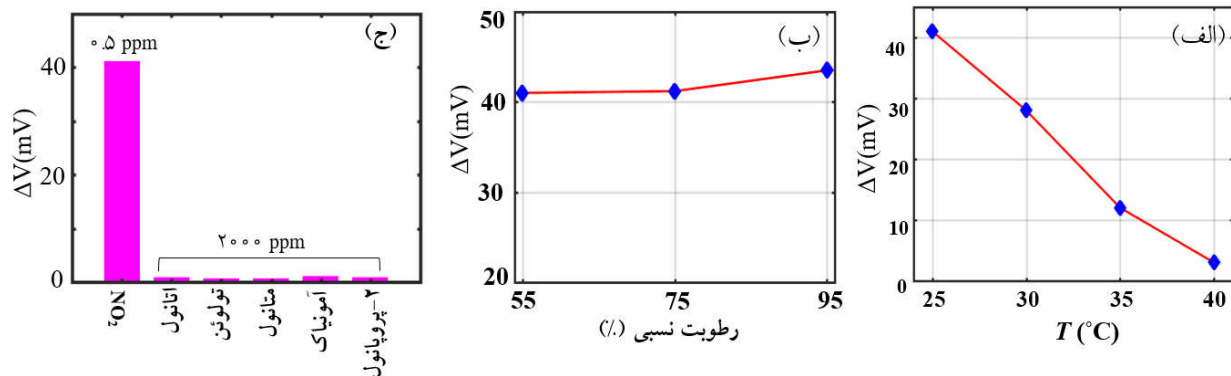


شکل ۸- نمودار تغییرات پاسخ استاتیک حسگر به ۵۰۰ ppb NO<sub>2</sub> در دمای اتاق و رطوبت ۵۵ درصد در روزهای مختلف در طول یک ماه.

### 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 ( $\Delta V$ ) به ۵۰۰ ppb گاز NO<sub>2</sub> در رطوبت ۵۵ درصد به‌عنوان تابعی از دمای کار است. در این



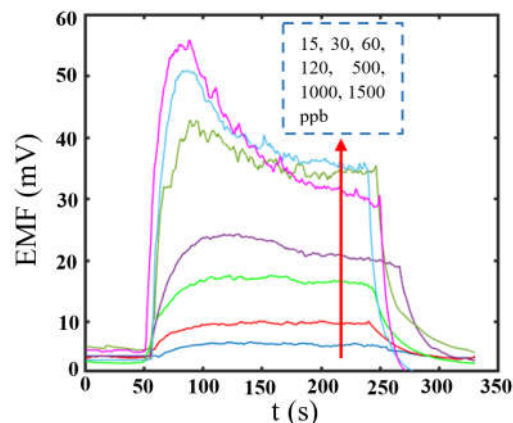
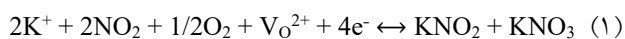
شکل ۹- بررسی اثر عوامل محیطی شامل الف) دما، ب) رطوبت نسبی و ج) گازهای متداخل بر پاسخ حسگر.

بررسی اثر حضور احتمالی گازهای جانبی بر پاسخ حسگر به گاز هدف یعنی  $\text{NO}_2$ ، پاسخ‌های استاتیک به تراکم  $2000 \text{ ppm}$  از تعدادی از متداول‌ترین و محتمل‌ترین گازهای موجود در محیط‌های آزمایش، شامل اتانول، تولون، متانول، آمونیاک و ۲- پروپانول ثبت و با پاسخ حسگر به  $\text{NO}_2$  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  $2000 \text{ ppm}$  از گازهای متداخل از  $1 \text{ mV}$  تجاوز نمی‌کند در حالی که پاسخ به غلظت  $500 \text{ ppb}$  گاز  $\text{NO}_2$  در شرایط یکسان (دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و رطوبت ۵۵ درصد)،  $41 \text{ mV}$  بوده است. توجه شود که غلظت گازهای متداخل مورد بررسی در این آزمایش  $4000$  برابر غلظت گاز هدف ( $\text{NO}_2$ ) بوده است. در واقع با توجه به ساختار حسگر و وجود یون‌های پتاسیم در الکترولیت، در حضور گاز  $\text{NO}_2$  واکنش تعادلی (رابطه ۱) برقرار می‌شود و تغییر شدید نیرو محرکه الکتریکی حسگر را موجب می‌شود. اما در حضور سایر گازهای مورد آزمایش، چنین واکنشی مورد انتظار نیست؛ بنابراین تغییر قابل اعتنایی در نیرو محرکه الکتریکی حسگر پدیدار نمی‌گردد. منحنی‌های دینامیکی پاسخ حسگر به غلظت‌های مختلف گاز  $\text{NO}_2$  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  $\text{NO}_2$  را با سیگنال‌های مناسبی اندازه‌گیری کند. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت،

شکل مشاهده می‌شود که با افزایش دما به مقادیر بالاتر از  $^{\circ}\text{C}$  ۲۵ پاسخ حسگر به‌طور یکنواخت کاهش می‌یابد به گونه‌ای که در دماهای بیشتر از  $40^{\circ}\text{C}$  دیگر پاسخی مشاهده نمی‌شود؛ بنابراین دمای اتاق به‌عنوان دمای بهینه برای آشکارسازی  $\text{NO}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}$  می‌توانند واکنش الکتروشیمیایی گاز  $\text{NO}_2$  در فصل مشترک الکترو-الکترولیت را بهبود بخشند و از این طریق پاسخ حسگر الکترولیتی را افزایش دهند (۳۳). برای

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<sup>۲۷</sup> صورت می‌گیرد. این فاز معمولاً در فرایند ساخت بین الکتروود 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 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) در ساختار الکترولیت جامد  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  با آنالیز FTIR که نمایانگر الکترولیز شدن  $\text{K}_2\text{CO}_3$  درون ساختار سنتز شده است، یون‌های متحرک و غیر متحرک موجود در ساختار این ماده الکترولیت، به‌ترتیب یون‌های پتاسیم ( $\text{K}^+$ ) و کربنات ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 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  $\text{NO}_2$  است؛ بنابراین هیچ یون مشترکی بین الکترولیت و گاز هدف وجود ندارد. از سوی دیگر در حین فرایند ساخت، فاز کمکی در بین الکتروود 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  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ایفا می‌کنند؛ بنابراین برهم‌کنش بین  $\text{NO}_2$ ،  $\text{O}_2$  و  $\text{K}^+$  در فصل مشترک الکتروود-الکترولیت که یک منبع غنی الکترون به‌منظور برقراری یک واکنش تعادلی الکتروشیمیایی است، باعث تشکیل لایه‌ای از نیترات و نیتريت پتاسیم طبق واکنش نشان داده شده در رابطه (۱) می‌شود.

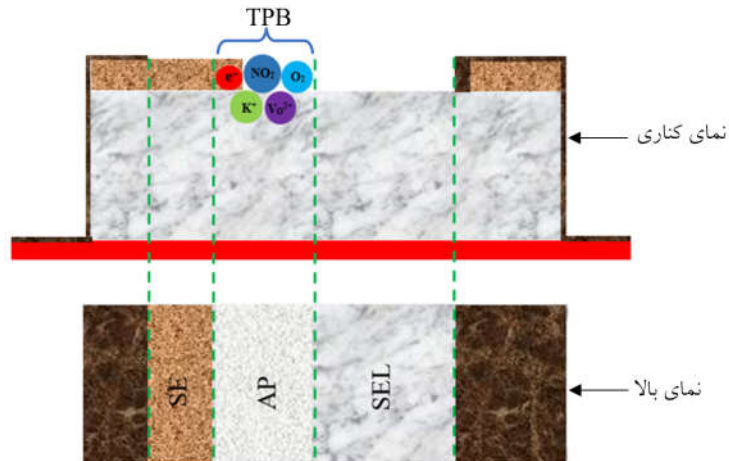


شکل ۱۰- پاسخ‌های دینامیکی حسگر ساخته شده در کار حاضر به غلظت‌های مختلف گاز  $\text{NO}_2$  در دمای اتاق و در رطوبت نسبی ۵۵ درصد.

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 الکتروود مرجع از ناحیه زیر ورق نازک آلومینیوم (شکل ۳-ب) افزایش می‌یابد و سطح ولتاژ الکتروود مرجع را افزایش و اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود را به مرور زمان کاهش می‌دهد.

### ۳-۴- سازوکار آشکارسازی گاز

حسگرهای پتانسیلی به‌صورت کلی به دو گروه نرنستی<sup>۲۵</sup> و پتانسیل مخلوط<sup>۲۶</sup> تقسیم می‌شوند. در حسگرهای نرنستی الکتروود مرجع به‌صورت کامل از تغییرات محیط ایزوله می‌شود تا یک ولتاژ ثابت را به‌عنوان مرجع فراهم کند. درحالی‌که الکتروود آشکارساز در معرض گاز هدف قرار می‌گیرد و در فرایند آشکارسازی نقش‌آفرینی می‌کند. در حسگرهای پتانسیل مخلوط، الکتروودها از دو جنس مختلف هستند و هر دو الکتروود در معرض گاز هدف قرار می‌گیرند. در واقع تفاوت سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی صورت گرفته در اثر حضور گاز در دو الکتروود باعث تغییر نیروی محرکه الکتریکی حسگر می‌شود. براساس دسته‌بندی صورت گرفته توسط وینر، حسگرهای



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

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

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln P_j \quad (4)$$

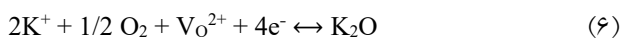
در معادله فوق  $\mu_j^0$  پتانسیل استاندارد ذره  $j$ ،  $R$  ثابت عمومی گازها،  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین و  $P_j$  فشار جزئی ذره  $j$  هستند. با توجه به اینکه الکتروود مرجع ایزوله شده است و فقط الکتروود آشکارساز در معرض گاز NO<sub>2</sub> قرار می‌گیرد، یک سلول الکتروشیمیایی مطابق ساختار زیر به وجود می‌آید:



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

$$\Delta G^{\text{II}} = \mu_{\text{KNO}_2}^{\text{II}} + \mu_{\text{KNO}_3}^{\text{II}} - 2\mu_{\text{K}^+}^{\text{II}} - V_{\text{O}}^{2+} - 2\mu_{\text{NO}_2}^{\text{II}} - 2RT \ln P_{\text{NO}_2}^{\text{II}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^{\text{II}} - \frac{1}{2}RT \ln P_{\text{O}_2}^{\text{II}} - 4\mu_{\text{e}^-}^{\text{II}} \quad (5)$$

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



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

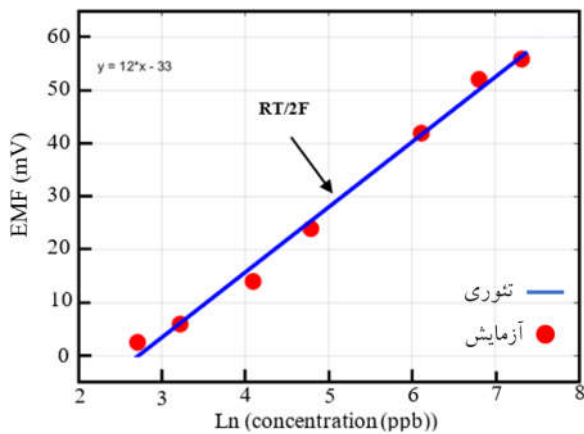
طرح‌واره‌ای از مرز سه‌گانه<sup>۲۸</sup> تشکیل شده در سطح حسگر در شکل (۱۱) نشان داده شده است؛ بنابراین وقتی حسگر در معرض گاز NO<sub>2</sub> قرار می‌گیرد، ابتدا جهت واکنش الکتروشیمیایی نشان داده شده در رابطه (۱) به سمت تولید فرآورده‌ها (مولکول‌های KNO<sub>2</sub> و KNO<sub>3</sub>) است و در نتیجه یک فاز کمکی (AP) مطابق طرح‌واره‌ی شکل (۱۱)، بین الکتروود آشکارساز و الکتروولیت تشکیل می‌شود تا شرایط برای آشکارسازی پتانسیلی گاز NO<sub>2</sub> فراهم شود. سپس، با برقراری تعادل ترمودینامیک واکنش (۱)، تغییر قابل ملاحظه‌ای در نیرومحركه الکتریکی حسگر مطابق قاعده نرنست<sup>۲۹</sup> 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) به صورت پتانسیل الکتروشیمیایی ذرات درگیر در واکنش بیان کرد.

$$\Delta G = \sum v_j \mu_j \quad (2)$$

در رابطه فوق  $\Delta G$  انرژی آزاد گیبس،  $v_j$  ضریب استوکیومتری ذره  $j$  و  $\mu_j$  پتانسیل الکتروشیمیایی ذره  $j$  هستند. پتانسیل الکتروشیمیایی  $\mu_j$  برابر با مجموع پتانسیل شیمیایی ( $\mu_j^0$ ) و پتانسیل الکترواستاتیک ذرات است که به صورت رابطه (۳) بیان می‌شود.

$$\bar{\mu}_j = \mu_j^0 + nFq \quad (3)$$



شکل ۱۲- تغییرات پاسخ حسگر بر حسب لگاریتم طبیعی غلظت گاز NO<sub>2</sub>.

لگاریتم طبیعی غلظت گاز NO<sub>2</sub> رسم شده است به طوری که 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<sub>2</sub> 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 به صورت 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<sub>2</sub> را با انتخاب‌گری ایده‌آل و حساسیت بالا به صورت پتانسیلی اندازه‌گیری کند. حد تشخیص این حسگر به گاز NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> به صورت لگاریتمی است که نشانگر تبعیت سازوکار حسگری از قاعده

$$\Delta G^I = \mu_{K_2O}^{II} - \mu_{V_0^{2+}}^I - 2\mu_{K^+}^I - \frac{1}{2}\mu_{O_2}^I - \frac{1}{2}RT \ln P_{O_2}^I - 4\mu_{e^-}^I \quad (7)$$

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

$$\mu_{K^+}^I = \mu_{K^+}^{II} \text{ and } \mu_{V_0^{2+}}^I = \mu_{V_0^{2+}}^{II} \quad (8)$$

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

$$\Delta G^I = \Delta G^{II} = 0 \quad (9)$$

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

$$EMF = \frac{\mu_{e^-}^{II} - \mu_{e^-}^I}{F} = \frac{\mu_{KNO_2}^{II} + \mu_{KNO_3}^{II} - \mu_{K_2O}^I - 2\mu_{NO_2}^{II}}{4F} - \frac{RT}{8F} \ln \frac{P_{O_2}^{II}}{P_{O_2}^I} + \frac{RT}{2F} \ln P_{NO_2}^{II} \quad (10)$$

$$E_0 = \frac{\mu_{KNO_2}^{II} + \mu_{KNO_3}^{II} - \mu_{K_2O}^I - 2\mu_{NO_2}^{II}}{4F} \quad (11)$$

با توجه به اینکه فشار جزئی اکسیژن در سمت دو الکتروده یکسان است ( $P_{O_2}^{II} = P_{O_2}^I$ ) و با در نظر گرفتن رابطه (۱۱) می‌توانیم رابطه نیرومحركه الکتريکی حسگر را به صورت رابطه (۱۲) بنویسیم.

$$EMF = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln P_{NO_2} \quad (12)$$

از آنجایی که آزمایش‌های آشکارسازی گاز در دمای اتاق یعنی ۲۵ °C انجام شده است، عبارت RT/2F برابر خواهد بود با ۱۲/۸ مقدار E<sub>0</sub> 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

### 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 منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

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<sub>2</sub> 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 ایده‌آل برای کاربردهای واقعی در ارتباط با سنجش کیفیت هوای محیط به‌شمار آورد.

### واژه‌نامه

1. lean NO<sub>x</sub> 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

### مراجع

1. Groß A, Hanft D, Beulertz G, Marr I, Kubinski DJ, Visser JH, Moos R. The effect of SO<sub>2</sub> on the sensitive layer of a NO<sub>x</sub> 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 NO<sub>x</sub> 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 NO<sub>x</sub> trap materials BaCO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during NO<sub>x</sub> 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 NO<sub>x</sub>-storing carbonates during NO<sub>x</sub> 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 NO<sub>x</sub> 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<sub>2</sub>) exposures: evidence for NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> emissions and their role in the development of NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-based optoelectronic gas sensor with sub-parts-per-billion limit of NO<sub>2</sub> 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](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.007)
15. Yang JC, Dutta PK. High temperature potentiometric NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>x</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> sensors based on thin stabilized zirconia electrolytes and asymmetric (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub> 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<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>FeMnO<sub>6-δ</sub> on the NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M: Co, Ni and Zn) sensing electrodes for detection of NO<sub>2</sub>. *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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>. *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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> gas sensor based on porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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, Debligny M. (2019). Visible light enhanced black NiO sensors for ppb-level NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> sensors by direct laser writing of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> for fast NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> gas sensors based on rGO@ ZnO<sub>1-x</sub> 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<sub>3</sub> for enhanced ppb-level NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> sensor for environmental monitoring. Sens Actuators B. 2023; 390: 133943. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133943>.