



دانشکده مهندسی برق و الکترونیک

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی برق (الکترونیک)

طراحی و ساخت حسگر گاز اکسیژن با استفاده از نانوساختارهای اکسید
فلزی

به کوشش:

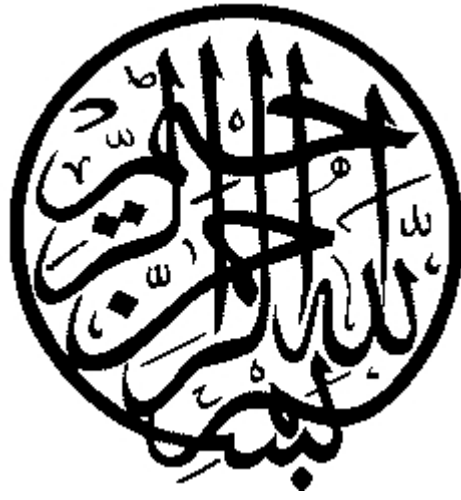
رویا حسینی

استاد راهنما:

دکتر محمد حسین شیخی

دکتر علیرضا غروی

اسفند ماه ۱۳۹۰



به نام خدا

اظهار نامه

این جانب رویا حسینی (۸۸۰۶۳۱) دانشجوی رشته ی مهندسی برق گرایش الکترونیک، دانشکده برق و کامپیوتر، اظهار می کنم که این پایان نامه حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته ام. همچنین تعهد می نمایم بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه ی حقوق این اثر مطابق با آیین نامه ی مالکیت فکری و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی : رویا حسینی

تاریخ و امضا: ۱۳۹۱/۲/۱۸



به نام خدا

ساخت حسگر گاز اکسیژن با استفاده از نانوساختارهای اکسید فلزی

به کوشش

رویا حسینی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه شیراز به عنوان بخشی

از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ مدرک کارشناسی ارشد

در رشته ی:

مهندسی برق-الکترونیک

از دانشگاه شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی کمیته ی پایان نامه با درجه ی: عالی

.....دکتر محمد حسین شیخی، دانشیار بخش برق و الکترونیک

.....دکتر علی رضا غروی، استادیار بخش برق و الکترونیک

.....دکتر صدیقه زینلی، استادیار دانشکده ی نانو

.....دکتر عباس ظریفکار، دانشیار بخش برق و الکترونیک

اسفند ۱۳۹۰

تقديم به

همه عزيزانم

سپاس گذاری

اکنون که این رساله با یاری خدا به پایان رسیده بر خود لازم می دانم که از تمامی عزیزانی که مرا در این راه یاری دادند، تشکر و قدردانی کنم. در ابتدا شکر خدا را به جا می آورم که تنها در سایه عنایت های بی دریغ او این پروژه به پایان رسید. از پدر و مادر عزیزم که همواره مرا به تلاش و کوشش در راه علم تشویق می کردند، همچنین از همسر عزیزم که همواره پشتیبان روحی من در انجام این رساله بود، کمال تشکر را دارم. از استاد ارجمندم آقای دکتر محمدحسین شیخی که همواره ایده راه را به من معرفی کرده و با حوصله و درایت مسائل مربوط به این رساله را حل نموده و امکانات موردنیاز این پروژه را در اختیار اینجانب قرار دادند، کمال تشکر را دارم. از استادم دکتر صدیقه زینلی تشکر می کنم. ایشان در تمامی مراحل پایان نامه هر آنچه در رابطه با بنیان و اساس این رساله بود فراهم کردند. در پایان به پاس زحمت های فراوان پدر و مادرم، از خداوند متعال خواستار دعای زیر در حق ایشان هستم.

پروردگارا! ابهت و جلال پدر و مادرم را در نظرم چون ابهت و شکوه سلطان جائر بگردان و عطوفت و مهربانی آن ها را در دلم مانند مادر رئوف قرارده و بر من اطاعت و نیکویی در حقشان را چنان لذیذ و محبوب گردان که آن اطاعت و نیکی آرامش و نشاط افزاتر و روشنی بخش تر بر دل و دیده ام از خواب راحت خواب آلودگان باشد و آب گوارای تشنه کامان تا به حدی که میل و رضای خاطر آن ها را بر میل و رضای خود مقدم دارم و نیکویی و احسان پدر و مادر را در حق خود اگر هم اندک باشد، بسیار شمارم و نیکی خودم را در حق آن ها اگر هم بسیار باشد، اندک شمارم.

چکیده

طراحی و ساخت حسگر گاز اکسیژن با استفاده از نانوساختارهای اکسید فلزی

به کوشش

رویا حسینی

حسگرهای اکسیژن نقش کلیدی در کنترل آلودگی ناشی از صنایع نفت و گاز و موتور اتومبیل ها دارند. در میان روشهای ساخت حسگر اکسیژن روش بر پایه ی اکسید فلزی دارای مزیت هایی از قبیل هزینه ی ساخت کم، اندازه ی کوچک و استحکام بالا می باشد. ولی این حسگرها دمای عملکرد بالا دارند. در این پایان نامه ابتدا یک مدل کمی برای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و حسگر ساخته شده از آن ارائه شد که به خوبی می تواند مکانیزم آشکارسازی و هدایت را در این حسگرها به هم ربط بدهد. همچنین رفتار این حسگر نیز بر پایه ی این مدل توجیه شد. در قسمت دوم پایان نامه حسگر ساخته و تست شد. ابتدا نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان ماده ی حسگر، به روش سل-ژل سنتز شد اما چون حسگر ساخته شده از آن در دمای بالا جواب می داد در جهت کاهش دمای عملکرد، هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی نیز سنتز شد که حسگر ساخته شده از این ماده در دمای پایین تری جواب داد. لایه ی حسگر در این پایان نامه یک لایه ی ضخیم از نانوپودرهای سنتز شده می باشد که با استفاده از دستگاه پرس، به هم می چسپند. در این تحقیق اتصالات فلزی که به منظور اندازه گیری مقاومت الکتریکی حسگر، بر روی لایه ی حسگر قرار می گیرد، با استفاده از چسپ نقره ایجاد شده است. در پایان حسگر اکسیژن از نمونه های نانوذرات دی اکسید تیتانیوم خالص و هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی با درصد های وزنی مختلف ساخته نتایج آنها با هم مقایسه شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۳	۱-۱ حسگر اکسیژن بر مبنای ولتاژ سنجی
۳	۱-۱-۱ ماده حسگر
۴	۲-۱-۱ مکانیزم آشکارسازی
۶	۲-۱ حسگر اکسیژن بر مبنای جریان سنجی
۶	۱-۲-۱ ماده حسگر
۶	۲-۲-۱ مانع نفوذ
۷	۳-۲-۱ مکانیزم آشکارسازی
۹	۳-۱ حسگر اکسیژن بر پایه اکسید فلزی
۹	۱-۳-۱ ماده حسگر
۱۰	۲-۳-۱ مکانیزم آشکارسازی
۱۱	۳-۳-۱ تحلیل جذب اکسیژن
۱۲	۴-۳-۱ تعریف حساسیت در حسگرهای اکسید فلزی
۱۲	۵-۳-۱ نقش اندازه دانه بر حساسیت
۱۳	۶-۳-۱ نقش دمای کار بر حساسیت
۱۴	۴-۱ حسگر اکسیژن بر پایه الکترودهای clark
۱۴	۵-۱ حسگر اکسیژن نوری

۱۴	۱-۵-۱ ماده حسگر.....
۱۵	۲-۵-۱ مکانیزم آشکارسازی.....
۱۶	۳-۵-۱ عوامل موثر بر حساسیت در حسگر نوری.....
۱۷	۶-۱ مقایسه ی بین روشهای ساخت حسگر اکسیژن.....
۱۸	۷-۱ مروری بر تحقیقات انجام شده.....
۱۸	۱-۷-۱ تحقیقات انجام شده در روش ساخت بر مبنای ولتاژ سنجی.....
۲۱	۲-۷-۱ تحقیقات انجام شده در روش ساخت بر مبنای جریان سنجی.....
۲۳	۳-۷-۱ تحقیقات انجام شده در روش ساخت بر مبنای اکسید فلزی.....
۲۵	۴-۷-۱ تحقیقات انجام شده در روش ساخت بر مبنای الکترودهای clark.....
۲۷	۵-۷-۱ تحقیقات انجام شده در روش ساخت نوری.....
۲۹	فصل دوم: معرفی ماده ی حسگر.....
۳۰	۱-۲ دی اکسید تیتانیوم.....
۳۰	۱-۱-۲-۱ ساختار بلوری.....
۳۱	۲-۱-۲-۲ استحاله ی فازی آاناتاز به روتایل.....
۳۲	۲-۲ نانو ساختارهای دی اکسید تیتانیوم.....
۳۲	۱-۲-۲ نانو لوله های دی اکسید تیتانیوم.....
۳۳	۲-۲-۲ نانوذرات دی اکسید تیتانیوم.....
۳۴	۲-۲-۳ نانو سیمهای دی اکسید تیتانیوم.....
۳۶	۴-۲-۲ نانومیله های دی اکسید تیتانیوم.....
۳۷	۳-۲ خواص نانو ساختارهای دی اکسید تیتانیوم.....
۳۷	۱-۳-۲ خواص ساختاری.....
۳۸	۲-۳-۲ خواص ترمو دینامیکی.....
۳۹	۳-۳-۲ تفرق اشعه ی X.....
۴۰	۴-۳-۲ خواص فوتوکاتالیستی.....
۴۲	۴-۲ روش های سنتز نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم.....
۴۲	۱-۴-۲ روش سل - ژل.....

۴۳	۲-۴-۲ روش هیدروترمال
۴۳	۳-۴-۲ روش مکانوشیمیایی
۴۴	۴-۴-۲ روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی
۴۴	۵-۴-۲ روش چگالش از بخار شیمیایی (CVC)
۴۵	۶-۴-۲ روش میکرو اختلاط (میکرو امولسیون)
۴۶	۵-۲ کاربرد های نانو ساختارهای دی اکسید تیتانیوم
۴۸	۶-۲ نانولوله های کربنی
۵۱	۷-۲ روش های تولید نانولوله های کربنی
۵۱	۱-۷-۲ روش تخلیه قوس الکتریکی
۵۲	۲-۷-۲ روش تبخیر لیزری
۵۳	۳-۷-۲ روش رسوب شیمیایی فاز بخار
۵۶	۸-۲ خواص نانو لوله های کربنی
۵۸	۹-۲ کاربرد های نانو لوله های کربنی
۵۹	۱-۹-۲ ترانزیستورها
۶۰	۲-۹-۲ حسگرها
۶۱	۳-۹-۲ نمایشگرهای گسیل میدانی
۶۲	۴-۹-۲ حافظه های نانولوله ای
۶۴	۵-۹-۲ استحکام دهی کامپوزیت ها
۶۴	فصل سوم- توجیه رفتار حسگر اکسیژن بر پایه ی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم
۶۵	۱-۳ توجیه رفتار حسگر اکسیژن بر پایه ی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم
۷۲	۲-۳ توجیه رفتار حسگر اکسیژن بر پایه ی هایبرید نانو لوله های کربنی - ذرات دی اکسید تیتانیوم
۷۶	فصل چهارم: کارهای آزمایشگاهی انجام شده برای ساخت حسگر اکسیژن
۷۷	۱-۴ سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم
۸۰	۲-۴ اسیدی کردن نانو لوله های کربنی
۸۱	۳-۴ سنتز هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم-نانولوله های کربنی

۸۲	۴-۴ ساخت لایه ی حسگر.....
۸۴	۵-۴ ساخت زیر لایه و هیتر.....
۸۵	۶-۴ ایجاد اتصالات فازی.....
۸۵	۷-۴ معرفی دستگاه تست حسگر.....
۸۶	۱-۷-۴ تئوری اجرای کار.....
۸۷	۲-۷-۴ اندازه گیری پاسخ گاز.....
۸۷	۳-۷-۴ اندازه گیری مقاومت نمونه.....
۸۹	۸-۴ اتاق تمیز.....
۸۹	۹-۴ احیای حسگر.....
۹۱	فصل پنجم: نتایج.....
۹۲	۱-۵- نتایج سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در دماهای مختلف.....
۹۷	۲-۵- نتایج سنتز هایبرید نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم- نانو لوله های کربنی.....
۹۹	۱-۲-۵ نتایج حسگر ساخته شده از هایبرید درصد وزنی ۲۵/.....
۱۰۲	۲-۲-۵ نتایج حسگر ساخته شده از هایبرید با درصد وزنی ۱/.....
۱۰۳	۳-۲-۵ نتایج حسگر ساخته شده از هایبرید با درصد وزنی ۵/.....
۱۰۴	۳-۵ پاسخ نمونه های مختلف به غلظت ppm ۱۰۰۰ گاز اکسیژن.....
۱۰۸	فصل ششم: جمع بندی و پیشنهادات.....
۱۰۹	۱-۶ جمع بندی.....
۱۱۰	۲-۶ پیشنهاد کار برای آینده.....
۱۱۲	فهرست منابع.....

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱). مقدار هدایت الکتریکی الکترولیت‌های جامد در دمای ۶۰۰..... ۴
- جدول (۲-۱). نوع حامل و کاستی در چند اکسید فلزی..... ۱۰
- جدول (۳-۱). ذرات نور افشان برای حسگر اکسیژن نوری و محیط پلیمری احاطه کننده..... ۱۵
- جدول (۴-۱). مقایسه‌ی روشهای ساخت حسگر اکسیژن..... ۱۸
- جدول (۵-۱). مقایسه‌ی پاسخ حسگر بر پایه‌ی دی اکسید تیتانیوم..... ۹۷
- جدول (۵-۲). مقایسه‌ی پاسخ حسگر بر پایه‌ی هایبرید با درصد وزنی ۰/۲۵..... ۱۰۲
- جدول (۵-۳). مقایسه‌ی پاسخ نمونه‌های مختلف به غلظت ۱۰۰۰ppm گاز اکسیژن..... ۱۰۷

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱). شماتیک حسگر اکسیژن بر مبنای ولتاژ سنجی..... ۵
- شکل (۲-۱). شماتیک حسگر اکسیژن بر مبنای جریان سنجی..... ۷
- شکل (۳-۱). مشخصه جریان- غلظت اکسیژن برای حسگر بر مبنای جریان سنجی ۹
- شکل (۴-۱). حسگر اکسیژن نیمه هادی اکسید فلزی..... ۱۰
- شکل (۵-۱). شماتیک حسگر اکسیژن نوع الکترودهای Clark..... ۱۳
- شکل (۶-۱). شماتیک حسگر اکسیژن نوری..... ۱۵
- شکل (۷-۱). منحنی Stern- Volmer برای سه حسگر اکسیژن نوری..... ۱۷
- شکل (۸-۱). ساختار حسگر اکسیژن صفحه ای بر مبنای ولتاژ سنجی..... ۱۹
- شکل (۹-۱). روند ساخت حسگر اکسیژن کوچک سازی شده بر مبنای ولتاژسنجی..... ۲۰
- شکل (۱۰-۱). ساختار حسگر اکسیژن دو سلولی بر مبنای جریان سنجی..... ۲۲
- شکل (۱۱-۱). روند ساخت حسگر اکسیژن بر پایه ی نانو سیم اکسید روی..... ۲۵
- شکل (۱۲-۱). شماتیک حسگر اکسیژن ساخته شده از یک آرایه ی 2×3 از الکترودهای Clark..... ۲۶
- شکل (۱۳-۱). روند ساخت حسگر اکسیژن نوری با تکنیک نمونه برداری..... ۲۸
- شکل (۱-۲). نحوه ی آرایش هشت وجهی های TiO_6 در سه فاز روتایل، آناتاز و بروکیت..... ۳۱
- شکل (۲-۲). نانولوله های دی اکسید تیتانیوم..... ۳۳

- شکل (۲-۳). نانوپودر دی اکسید تیتانیوم..... ۳۴
- شکل (۲-۴). تصویر نانوسیمهای دی اکسید تیتانیوم..... ۳۵
- شکل (۲-۵). چیدمان دستگاه لایه نشانی بخار شیمیایی..... ۳۶
- شکل (۲-۶). تصویر نانو میله های دی اکسید تیتانیوم و یک نانولوله ی تنها..... ۳۷
- شکل (۲-۷). تغییرات اندازه ی ذرات فازهای روتیل و آناتاز بر حسب دمای دمای ساخت..... ۳۸
- شکل (۲-۸). نمونه های تفرق XRD مربوط به نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم..... ۳۹
- شکل (۲-۹). شماتیکی از محل های جمع آوری ذرات داخل راکتور CVC..... ۴۵
- شکل (۲-۱۰). آلوتروپ های مختلف کربن..... ۴۹
- شکل (۲-۱۱). شکل گیری نانولوله ها از صفحات گرافن..... ۵۰
- شکل (۲-۱۲). انواع مختلف نانولوله های کربنی..... ۵۱
- شکل (۲-۱۳). تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله های کربنی چند جداره ۵۶
- شکل (۳-۱). دیاگرام سطح انرژی اکسید فلزی..... ۶۶
- شکل (۳-۲). نمایش لایه ی حسگر..... ۶۷
- شکل (۳-۳). مدار معادل DC یک دانه..... ۶۸
- شکل (۳-۴). تاثیر اندازه ی ذرات بر روی پاسخ حسگر به ازای $L_n=0.01L$ ۷۱
- شکل (۳-۵). (a) مقطع عرضی معادل حسگر بر پایه ی $TiO_2/SWCNT$ ۷۳
- شکل (۳-۶). دیاگرام حسگر اکسیژن بر پایه ی هایبرید $TiO_2-SWCNT$ ۷۴
- شکل (۳-۷). مدل مانع پتانسیل برای حسگر بر پایه ی هایبرید $SiO_2-SWCNT$ ۷۵
- شکل (۴-۱). مراحل سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم..... ۷۸
- شکل (۴-۲). هات پلیت..... ۷۹

- شکل (۳-۴). سیستم میلی پور و پمپ خلا ۸۱
- شکل (۴-۴). کوره ۸۲
- شکل (۵-۴). قالب برای پرس کردن نانو پودر ۸۳
- شکل (۶-۴). قالب در دستگاه پرس ۸۴
- شکل (۷-۴). هیتر و زیر لایه ۸۵
- شکل (۸-۴). شمای کلی دستگاه تست حسگر ۸۷
- شکل (۹-۴). الف: شمای محفظه ی خلا، ب: شمای کنترلر دستگاه، ج: شمای کنترلر ۸۷
- شکل (۱۰-۴). شمای واقعی سیستم تست حسگر گازی ۸۸
- شکل (۱۱-۴). شمای مربوط به دستگاه اهم متر. ۸۹
- شکل (۱-۵). مراحل مختلف سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به صورت تصویری ۹۳
- شکل (۲-۵). تصویر میکروگراف TEM دی اکسید تیتانیوم سنتز شده در دمای ۵۰۰ ۹۴
- شکل (۳-۵). تصویر میکروگراف TEM دی اکسید تیتانیوم سنتز شده در دمای ۸۰۰ ۹۴
- شکل (۴-۵). پاسخ حسگر ساخته شده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی
گراد در دمای عملکرد ۵۰۰ درجه سانتی گراد نسبت به غلظت ppm ۲۰۰۰ از گاز اکسیژن ۹۵
- شکل (۵-۵). پاسخ حسگر ساخته شده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم سنتز شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد
در دمای عملکرد ۵۰۰ درجه سانتی گراد نسبت به غلظت ppm ۲۰۰۰ از گاز اکسیژن ۹۶
- شکل (۶-۵). پاسخ حسگر از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد در دمای
عملکرد ۵۰۰ درجه سانتی گراد نسبت به غلظت ppm ۲۰۰۰ از گاز اکسیژن ۹۶
- شکل (۷-۵). تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو لوله های کربنی قبل از اسیدی شدن ۹۸
- شکل (۸-۵). تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو لوله های کربنی بعد از اسیدی شدن ۹۸
- شکل (۹-۵). مراحل سنتز هایبرید نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم- نانو لوله های کربنی ۹۹

شکل (۵-۱۰). تغییر مقاومت الکتریکی حسگر بر پایه ی هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی با درصد وزنی ۰/۲۵، نسبت به گاز اکسیژن در دمای عملکرد 200°C ۱۰۰

شکل (۵-۱۱). تغییر مقاومت الکتریکی حسگر بر پایه ی هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی با درصد وزنی ۰/۲۵، نسبت به غلظت ۲۰۰۰ ppm گاز اکسیژن در دمای عملکرد 250°C ۱۰۱

شکل (۵-۱۲). تغییر مقاومت الکتریکی حسگر بر پایه ی هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی با درصد وزنی ۰/۲۵، نسبت به غلظت ۲۰۰۰ ppm گاز اکسیژن در دمای عملکرد 300°C ۱۰۱

شکل (۵-۱۳). تغییر مقاومت الکتریکی حسگر بر پایه ی هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی با درصد وزنی ۰/۱، نسبت به غلظت ۲۰۰۰ ppm گاز اکسیژن در دمای عملکرد 300°C ۱۰۳

شکل (۵-۱۴). تغییر مقاومت الکتریکی حسگر بر پایه ی هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی با درصد وزنی ۰/۵، نسبت به غلظت ۲۰۰۰ ppm گاز اکسیژن در دمای عملکرد 180°C ۱۰۴

شکل (۵-۱۵). تغییر مقاومت الکتریکی حسگر بر پایه ی هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی با درصد وزنی ۰/۲۵، نسبت به غلظت ۱۰۰۰ ppm گاز اکسیژن در دمای عملکرد 300°C ۱۰۵

شکل (۵-۱۶). تغییر مقاومت الکتریکی حسگر بر پایه ی هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی با درصد وزنی ۰/۱، نسبت به غلظت ۱۰۰۰ ppm گاز اکسیژن در دمای عملکرد 300°C ۱۰۵

شکل (۵-۱۷). تغییر مقاومت الکتریکی حسگر بر پایه ی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم نسبت به غلظت ppm ۱۰۰۰ گاز اکسیژن در دمای عملکرد 450°C ۱۰۶

شکل (۵-۱۸). تغییر مقاومت الکتریکی حسگر بر پایه ی هایبرید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم- نانولوله های کربنی با درصد وزنی ۰/۵، نسبت به غلظت ۱۰۰۰ ppm گاز اکسیژن در دمای عملکرد 300°C ۱۰۶

