



دانشگاه تبریز

دانشکده فنی مهندسی مکانیک

گروه مهندسی مواد

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد - سرامیک

عنوان

**بررسی قابلیت شناسایی گاز توسط نانولوله‌های اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش اکسیداسیون آندی**

استاد راهنما

**دکتر شاهین خامنه اصل**

استاد مشاور

**دکتر سهراب احمدی**

پژوهشگر

**بابک علوی**

بهمن ۱۳۹۰



دانشکده فنی مهندسی مکانیک

گروه مهندسی مواد

**پایان نامه**

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد - سرامیک

عنوان

**بررسی قابلیت شناسایی گاز توسط نانولوله های اکسید تیتانیوم تهیه شده  
به روش اکسیداسیون آندی**

استاد راهنما

**دکتر شاهین خامنه اصل**

استاد مشاور

**دکتر سهراب احمدی**

پژوهشگر

**بابک علوی**

بهمن ۱۳۹۰

تقدیم بہ ہمسرم

# سپاس و قدردانی

بر خود لازم می‌دانم مراتب سپاس و قدردانی خود را از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر شاهین خامنه

اصلی که از هر گونه راهنمایی و صرف وقت برای این جانب فروگذار نمودند، اعلام نمایم.

بابت راهنمایی‌های علمی و توصیه‌های راهگشای استاد بزرگوار جناب آقای دکتر سهراب احمدی بسیار

سپاسگزار و متشکرم.

از استاد گرانقدرم جناب آقای پروفیسور نقی پروینی احمدی بابت مطالعه و لطف تقبل داوری این پایان

نامه و زحماتی که در دوره کارشناسی برای اینجانب کشیدند بسیار متشکرم.

از همه‌ی دوستان ارزشمندم در آزمایشگاه خوردگی و پوشش کاری، آزمایشگاه سرامیک و آزمایشگاه

مغناطیس دانشکده فنی مهندسی مکانیک که در انجام این تحقیق مرا یاری نمودند بسیار سپاسگزارم.

صمیمانه‌ترین قدردانی را از همسر، خانم غزاله نوروزی، و خانواده‌ی بزرگوارش می‌نمایم که انجام این

تحقیق بدون دلگرمی، صبر و فداکاری ایشان، میسر نبود.

در پایان بر خود واجب می‌دانم مراتب سپاس فراوان خود را از والدین ارجمند و فداکارم و برادران

گرامیم، علیرضا، یحیی و هادی علوی اعلام نمایم. کسانی که بدون پشتوانه و کمک‌هایشان انجام این

تحقیق ناممکن بود.

نام: بابک	نام خانوادگی: علوی بلفه تیموری	
عنوان پایان نامه: بررسی قابلیت شناسایی گاز توسط نانو لوله های اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش اکسیداسیون آندی		
استاد راهنما: دکتر شاهین خامنه اصل	استاد مشاور: دکتر سهراب احمدی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: مهندسی مواد	گرایش: سرامیک
دانشکده: فنی مهندسی مکانیک	گروه: مهندسی مواد	تعداد صفحه: ۱۱۱
کلید واژه ها: اکسید تیتانیوم، نانولوله، اکسیداسیون آندی، حسگر گاز، هیدروژن		
<b>چکیده:</b>		
<p>همگام با توسعه علم و فناوری، پیشرفت در روش های نوین آنالیز مواد، افق های تازه ای را در گستره ی دید دانشمندان و محققان قرار داد. شکوفایی فناوری توانمند نانو، دستاورد این بسط چشم نواز دانش بشر است.</p> <p>نانولوله های اکسید تیتانیوم در کاربردهای متنوعی مورد استفاده واقع شده اند. یکی از این کاربردها، استفاده در حسگرهای گازی، علی الخصوص حسگر گاز هیدروژن است. در این پژوهش، تاثیر برخی از عوامل بر روی شناسایی گاز، بوسیله ی این نانوساختار مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، نانولوله های اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون آندی در چهار الکترولیت متفاوت سنتز شدند. برای اطمینان از موفقیت عملیات سنتز، از میکروسکوپ FESEM استفاده شد. تصاویر حاصله موفقیت آمیز بودن سنتز در هر چهار نمونه را نشان داد. اما در بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش های بدست آمده، مشخص شد که تنها نانولوله های سنتز شده در الکترولیت آبی بر پایه ی اسید هیدروفلوریک شرایط لازم برای به کارگیری در حسگر گازی را دارند. به منظور بررسی نقش ساختار بلوری در قابلیت شناسایی گاز، نمونه ها در معرض عملیات حرارتی مناسب قرار گرفته، آنالیز XRD از نمونه ها انجام شد. نمونه ها در ساختارهای آمورف، آاناتاز و روتایل مورد بررسی قرار گرفتند.</p> <p>همچنین تاثیر وجود و یا عدم وجود عنصر پالادیوم، به عنوان کاتالیست، بر روی دیواره ی نانولوله ها مورد بررسی قرار گرفت. برای افزودن عنصر پالادیوم از روش های شیمی تر استفاده شد. به منظور بررسی موفقیت این فرایند از طیف های EDX بدست آمده از نمونه ها استفاده شد. در نتیجه ی تحقیق و آزمون های شناسایی گاز مشخص شد که ساختار بلوری آاناتاز مناسب ترین ساختار برای شناسایی گاز است. همچنین مشخص شد که کاتالیست نقش حیاتی در شناسایی گاز هیدروژن دارد. مشاهده شد که با افزایش در مقدار عنصر کاتالیست، کارکرد حسگر، به مقدار قابل توجهی بهبود می یابد. همچنین مشاهده شد که گازهایی چون مونواکسید کربن، متان، آمونیاک و اتانول مقاومت الکتریکی نانولوله ها را تحت تاثیر قرار می دهند و حضور همزمان آنها به همراه گاز هیدروژن موجب تداخل در کارکرد حسگر گاز هیدروژن بر پایه نانولوله های اکسید تیتانیوم می شود.</p>		

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول- مروری بر منابع	۱
۱-۱- پیشگفتار	۲
۲-۱- تیتانیوم و تیتانیا	۴
۳-۱- روش‌های سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم	۷
۱-۳-۱- روش استفاده از مدل	۷
۲-۳-۱- روش هیدروترمال	۸
۳-۳-۱- سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون آندی	۹
۱-۳-۳-۱- عوامل تاثیر گذار در سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون آندی	۱۱
۱-۳-۳-۱- تاثیر دما بر ساختار نانولوله‌های اکسید تیتانیوم	۱۲
۲-۳-۳-۱- تاثیر ترکیب الکترولیت بر ساختار نانولوله‌های اکسید تیتانیوم	۱۲
۳-۳-۱-۳- تاثیر ولتاژ بر ساختار نانولوله‌های اکسید تیتانیوم	۱۸
۴-۳-۱- ساختار نانولوله‌های سنتز شده به روش اکسیداسیون آندی	۱۹
۵-۳-۱- تکنیک‌ها و ابزارهای مورد استفاده در مطالعه نانولوله‌های اکسید تیتانیوم	۲۲
۴-۱- حسگر	۲۳
۱-۴-۱- تاریخچه	۲۳
۲-۴-۱- عملکرد حسگر	۲۵
۳-۴-۱- طبقه بندی حسگر از لحاظ پیام	۲۶
۵-۴-۱- ویژگی‌های حسگر گاز	۲۸
۶-۴-۱- روش‌های تشخیص گاز	۲۸
۵-۱- نیمه رساناهای اکسید فلزی	۲۹
۶-۱- پارامترهای حسگر گاز	۲۹

۳۱	۱-۷- جذب سطحی
۳۴	۱-۸- استفاده از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در حسگر هیدروژن
۳۹	فصل دوم- مواد و روش‌ها
۴۰	۲-۱- روند انجام آزمایش‌ها
۴۱	۲-۲- نمونه سازی
۴۲	۲-۳- سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون آندی
۴۳	۲-۳-۱- اکسیداسیون آندی در الکترولیت آبی بر پایه‌ی اسید هیدروفلوریک
۴۳	۲-۳-۲- اکسیداسیون آندی در الکترولیت آلی قطبی بر پایه‌ی اتیلن گلیکول
۴۳	۲-۳-۳- اکسیداسیون آندی در الکترولیت بافر
۴۳	۲-۴- تبلور و بررسی ساختاری نانولوله‌های ساخته شده
۴۴	۲-۴-۱- پراش پرتو ایکس
۴۴	۲-۴-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۴۴	۲-۵- آلایدن نانولوله‌ها با عنصر پالادیوم
۴۵	۲-۶- ایجاد نقاط اتصال الکتریکی
۴۶	۲-۶-۱- ایجاد نقاط اتصال الکتریکی با لایه‌های نازک فلزی
۴۸	۲-۶-۲- ایجاد نقاط اتصال الکتریکی بدون لایه‌های نازک فلزی
۴۸	۲-۷- آزمون‌های شناسایی گاز
۵۰	۲-۷-۱- آزمون‌های حسگر گاز هیدروژن
۵۰	۲-۷-۱-۱- بررسی قابلیت شناسایی گاز هیدروژن
۵۲	۲-۷-۱-۲- بررسی خصوصیات حسگر هیدروژن
۵۴	۲-۸- بررسی اجمالی حساسیت به برخی دیگر از گازها
۵۶	فصل سوم- نتایج و بحث



۵۷	۱-۳- سنتر و ساختارشناسی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم
۵۷	۱-۱-۳- مشاهدات حین سنتر
۶۰	۲-۱-۳- بررسی سنتر نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در الکترولیت های مورد نظر
۶۲	۳-۱-۳- بررسی ساختاری نانولوله های اکسید تیتانیوم
۶۴	۲-۳- بررسی کارایی نانولوله‌های سنتر شده برای استفاده در حسگر گاز
۷۳	۳-۳- بررسی آلایدن نانولوله های اکسید تیتانیوم با عنصر پالادیوم
۷۷	۴-۳- مقاومت الکتریکی سطح و نقاط اتصال الکتریکی
۸۰	۵-۳- بررسی قابلیت شناسایی گاز هیدروژن با استفاده از نانولوله‌های تیتانیایی
۸۷	۶-۳- نتایج بررسی خصوصیات حسگر هیدروژن
۹۰	۱-۶-۳- بررسی نحوه‌ی عملکرد عوامل موثر در شناسایی گاز هیدروژن
۹۱	۱-۱-۶-۳- تغییر بی‌واسطه‌ی چگالی الکترون در نیمه رسانای نوع n
۹۱	۲-۱-۶-۳- تاثیر کاتالیست بر جاهای خالی اکسیژن در اکسید تیتانیوم
۹۳	۳-۱-۶-۳- نقش یون‌های اکسیژن سطحی
۹۵	۴-۱-۶-۳- نقش مولکول‌های آب جذب شده در سطح
۹۶	۵-۱-۶-۳- نقش جنس نقاط اتصال الکتریکی
۹۸	۷-۳- بررسی حساسیت به برخی دیگر از گازها
۹۸	۱-۷-۳- حساسیت به گازهای دی اکسید کربن و مونواکسید کربن
۱۰۰	۲-۷-۳- حساسیت به آمونیاک و اتانول
۱۰۰	۳-۷-۳- حساسیت به گاز طبیعی
۱۰۲	۸-۳- نتیجه گیری
۱۰۴	۹-۳- پیشنهادها
۱۰۵	منابع

## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱. تصویر طرح وار از ساختار کریستالوگرافی دی اکسید تیتانیوم (الف) روتایل، (ب) آناتاز و (ج) بروکایت [۴] ..... ۶
- شکل ۱-۲. مراحل سنتز نانوساختار به روش استفاده از مدل [۴] ..... ۷
- شکل ۱-۳. مراحل سنتز نانولوله های اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال [۴] ..... ۹
- شکل ۱-۴. تصویر طرح وار از سیستم اکسیداسیون آندی [۴] ..... ۱۰
- شکل ۱-۵. (الف) نمایی از دهانه نانولوله های سنتز شده به روش اکسیداسیون آندی و (ب) نمای جانبی [۸] ..... ۱۱
- شکل ۱-۶. (الف) ساختار اسفنجی به وجود آمده در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  [۱۲]. (ب) ساختار به وجود آمده در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  [۱۱] ..... ۱۳
- شکل ۱-۷. (الف) نمودار آمپرومتری برای اکسیداسیون آندی تیتانیوم در الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک به همراه ۰/۱۷ درصد وزنی اسید هیدروفلوریک [۱۳] (ب) نمودار آمپرومتری در الکترولیت هیدروکسید سدیم ۱ مولار همراه با فلورید پتاسیم ۰/۱ مولار [۱۸] ..... ۱۵
- شکل ۱-۸. (الف) نانولوله های سنتز شده در الکترولیت اسید هیدروفلوریک ۰/۱M در اختلاف پتانسیل ۲۰V، (ب) نانولوله های سنتز شده در الکترولیت ۰/۱M فلورید پتاسیم همراه با هیدروژن سولفات ۰/۱M در اختلاف پتانسیل ۲۰V و (ج) نانولوله های سنتز شده در الکترولیت اتین گلیکول در اختلاف پتانسیل ۶۰V [۱۶] ..... ۱۷
- شکل ۱-۹. روند افزایش ضخامت و طول نانولوله ها با افزایش ولتاژ [۱۹] ..... ۱۸
- شکل ۱-۱۰. افزایش طول نانولوله ها با افزایش ولتاژ در دو الکترولیت آبی و آلی [۲۰] ..... ۲۰
- شکل ۱-۱۱. الگوی تفرق پرتو X مربوط به تیتانیوم آندایز شده و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف، به ترتیب از پایین به بالا:  $200^{\circ}\text{C}$ ،  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$ ،  $500^{\circ}\text{C}$ ،  $600^{\circ}\text{C}$  و  $700^{\circ}\text{C}$  [۲۱] ..... ۲۱
- شکل ۱-۱۲. یک سیستم اندازه گیری کلی [۲۳] ..... ۲۷
- شکل ۱-۱۳. خمش نوار انرژی در سطح یک نیمه رسانای اکسید فلزی نوع N در نتیجه جذب شیمیایی [۲۴] ..... ۳۳
- شکل ۲-۱. روندنمای انجام پژوهش ..... ۴۰
- شکل ۲-۲. ورق فولاد زنگ نزن مورد استفاده برای ساخت ماسک ..... ۴۶
- شکل ۲-۳. ماسک یکپارچه (الف) و ماسک غیریکپارچه (ب) ..... ۴۷

- شکل ۲-۴. نقاط اتصال الکتریکی ایجاد شده روی سطح از جنس طلا (الف) و نیکل (ب) ..... ۴۸
- شکل ۲-۵. اتصال الکتریکی ساده با استفاده از گیره ..... ۴۸
- شکل ۲-۶. طرح‌واره‌ای از سیستم به کار رفته برای آزمودن اولیه‌ی خواص حسگر گاز هیدروژن ..... ۴۹
- شکل ۲-۷. طرح‌واره‌ای از سامانه‌ی بررسی خواص حسگر ..... ۵۳
- شکل ۳-۱. نمودارهای آمپرومتری مربوط به سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در (الف) الکترولیت حاوی اتیلن گلیکول همراه با ۲ درصد حجمی آب و ۰/۲۵ درصد وزنی فلوراید آمونیوم ، (ب) اسید هیدروفلوریک ۱٪ ، (ج) محلول ۱ مولار سولفات سدیم با ۰/۵٪ فلوراید سدیم و (د) محلول ۱ مولار سولفات آمونیوم با ۰/۵٪ فلوراید آمونیوم ..... ۵۹
- شکل ۳-۲. (الف) نمودار آمپرومتری مربوط به سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در الکترولیت آبی حاوی ۰/۵٪ اسید هیدروکلریک و (ب) تصویر SEM از محصول فرایند آندایزینگ [۵۸] ..... ۶۰
- شکل ۳-۳. عکس‌های SEM، نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سنتز شده در (الف) الکترولیت حاوی اتیلن گلیکول همراه با ۲ درصد حجمی آب و ۰/۳ درصد وزنی فلوراید آمونیوم ، (ب) اسید هیدروفلوریک ۱٪ ، (ج) محلول ۱ مولار سولفات سدیم با ۰/۵٪ فلوراید سدیم و (د) محلول ۱ مولار سولفات آمونیوم با ۰/۵٪ فلوراید آمونیوم ..... ۶۱
- شکل ۳-۴. الگوی XRD نانولوله‌های سنتز شده قبل از عملیات حرارتی ..... ۶۳
- شکل ۳-۵. الگوی پراش پرتو ایکس نانولوله‌های سنتز شده پس از ۵ ساعت آنیل در  $480^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۳
- شکل ۳-۶. الگوی پراش پرتو ایکس نانولوله‌های سنتز شده پس از ۵ ساعت آنیل در  $700^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۴
- شکل ۳-۷. تصاویر SEM از نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت بر پایه‌ی اتیلن گلیکول (الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ (ب) ۲۵۰۰۰ و (ج) ۵۰۰۰۰ برابر ..... ۶۵
- شکل ۳-۸. طرح‌واره‌ای از ایجاد حالت سطحی در نانوذره‌ی اکسید قلع [۶۰] ..... ۶۶
- شکل ۳-۹. طرح‌واره‌ای از تاثیر قطر دیواره‌ی نانولوله‌ی اکسید تیتانیوم در نحوه‌ی ایجاد حالت سطحی و تحرک الکترون ..... ۶۷
- شکل ۳-۱۰. تاثیر ضخامت دیواره‌ی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم بر خمش بانندی که در اثر جذب اکسیژن اتفاق می‌افتد. (الف) زمانی که نصف ضخامت دیواره‌ی نانولوله بسیار بزرگتر از پهنای منطقه‌ی تخلیه بار باشد (ب) زمانی که در حدود هم باشند و (ج) زمانی که کوچکتر از پهنای منطقه‌ی تخلیه بار باشد [۵۹] ..... ۶۷
- شکل ۳-۱۱. تصویر طرح‌واره‌ای از نمای بالای نانولوله‌های اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش آندایزینگ در حالتی که نصف ضخامت دیواره بزرگتر از پهنای منطقه تخلیه بار است [۵۹] ..... ۶۸

- شکل ۳-۱۲. تصاویر FESEM از سطح نمونه‌های سنتز شده در الکترولیت بر پایه‌ی اتیلن گلیکول (الف) نمای جانبی، (ب) و (ج) نمای روبه‌رو که در آنها لایه‌ای مزاحم روی نانولوله‌ها را پوشانده است..... ۶۹
- شکل ۳-۱۳. تصاویر FESEM از نمونه‌های سنتز شده در الکترولیت حاوی ۱ مول بر لیتر سولفات سدیم به همراه ۰/۵٪ فلوراید سدیم، (الف) قبل و (ب)، (ج) و (د) پس از برخورد امواج مافوق صوت ..... ۷۰
- شکل ۳-۱۴. تصاویر FESEM از نمونه‌های سنتز شده در الکترولیت حاوی ۱ مول بر لیتر سولفات آمونیوم به همراه ۰/۵٪ فلوراید آمونیوم (الف) بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ و (ب) ۱۰۰۰۰۰ ..... ۷۲
- شکل ۳-۱۵. عکس‌های FESEM از نانولوله‌های سنتز شده در الکترولیت آبی حاوی ۱٪ اسید هیدروفلوریک ..... ۷۴
- شکل ۳-۱۶. طیف‌های EDX مربوط به نانولوله‌های آلاییده شده با عنصر پالادیوم در الکترولیت ۶ میکرو مولار کلرید پالادیوم. نمونه ی (الف) ۴ دقیقه، (ب) ۸ دقیقه و (ج) ۱۲ دقیقه در حمام غوطه‌ور شدند..... ۷۵
- شکل ۳-۱۷. طیف مربوط به نانولوله‌های آلاییده شده با عنصر پالادیوم در الکترولیت ۱ میلی مولار کلرید پالادیوم به مدت ۱۲ دقیقه در  $0^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۶
- شکل ۳-۱۸. نوسانات مقاومت الکتریکی سطح پوشش داده شده با نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در اتصال الکتریکی ساده با گیره ..... ۷۹
- شکل ۳-۱۹. نوسانات مقاومت الکتریکی سطح پوشش داده شده با نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در اتصال الکتریکی با لایه نازک فلزی و چسب نقره ..... ۸۰
- شکل ۳-۲۰. مدل فیزیکی نشان‌دهنده‌ی نقش مرز دانه و نقاط اتصال بین دانه‌های در یک نیمه رسانای اکسید فلزی پلی کریستال از نوع N به همراه الگوی نوار انرژی مربوط به آن [۴۹] ..... ۸۲
- شکل ۳-۲۱. عکس SEM از سطح نانومتخلخل اکسید تیتانیوم که در پی تخریب نانولوله‌ها در اثر عملیات حرارتی در  $700^{\circ}\text{C}$  ایجاد شده است ..... ۸۳
- شکل ۳-۲۲. عکسهای SEM نانولوله‌های آنبیل شده در (الف)  $600^{\circ}\text{C}$  و (ب)  $700^{\circ}\text{C}$  [۶۶] ..... ۸۴
- شکل ۳-۲۳. طرح‌واره‌های از استحاله‌ی فازی آنا تا ز به روتایل و تغییر مورفولوژی نانولوله‌ها در (الف)  $500^{\circ}\text{C}$ ، (ب)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ج)  $700^{\circ}\text{C}$  و (د)  $800^{\circ}\text{C}$  ..... ۸۵
- شکل ۳-۲۴. پاسخ‌دهی حسگر با ۴/۷۷٪ وزنی پالادیوم به ۱۰۰۰ PPM گاز هیدروژن ..... ۸۸
- شکل ۳-۲۵. پاسخ‌دهی حسگر با ۱۴/۴۷٪ وزنی پالادیوم به ۱۰۰۰ PPM گاز هیدروژن ..... ۸۸
- شکل ۳-۲۶. مراحل ایجاد جای خالی اکسیژن با کاتالیست [۷۳] ..... ۹۲
- شکل ۳-۲۷. طرح‌واره‌های از نحوه‌ی جذب شیمیایی، فیزیکی مولکول آب در سطح اکسید فلزی [۷۶] ..... ۹۵
- شکل ۳-۲۸. تغییرات مقاومت الکتریکی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در برابر جریان گاز طبیعی ..... ۱۰۱

## فهرست جدول ها

- جدول ۱-۱. الکترولیت های به کار برده شده به منظور سنتز نانولوله های اکسید تیتانیوم [۵، ۱۳-۱۵]..... ۶
- جدول ۱-۲. ترکیب ورق تیتانیوم موجود ..... ۴۱
- جدول ۲-۲. نمونه های آزمایش شده برای بررسی شناسایی گاز هیدروژن ..... ۵۱
- جدول ۱-۳. تغییرات رنگ لایه ی اکسیدی، طی فرایند آندایزینگ ..... ۵۸
- جدول ۲-۳. مقدار حساسیت نمونه ها به ۴٪ تا ۵٪ گاز هیدروژن ..... ۸۱
- جدول ۳-۳. مقدار حساسیت نمونه ها به ۱۰۰۰ PPM گاز هیدروژن ..... ۸۶
- جدول ۳-۴. جزئیات نتایج مربوط به خصوصیات حسگر هیدروژن ..... ۹۰
- جدول ۳-۵. نتایج پاسخ گویی حسگر به چهار گاز منتخب ..... ۹۸

---

# فصل اوّل

مروری بر منابع

---

## ۱-۱- پیشگفتار

در طول دهه‌های گذشته، تحقیقات زیادی بر روی کاربردهای نانوساختارها انجام گرفته است و مطالعات گسترده‌ای بر روی لایه‌های نانوذرات در شکل لایه‌های ضخیم و نازک در کاربردهای حسگرهای گاز و کاتالیست‌ها صورت گرفته است. دلایل زیادی برای علاقه‌مندی به استفاده از نانوساختارها وجود دارد که مهم‌ترین آن در مورد یک حسگر گاز، نسبت زیاد حجم به سطح در نانوساختارها است.

نانوساختارها می‌توانند به اشکال مختلفی وجود داشته باشند. در اشکال متخلخل نانوساختارها، وجود تخلخل موجب می‌شود سطح زیادی در معرض گازهای محیطی قرار بگیرد. در صورت وجود فعل و انفعالات شیمیایی با سطح، وجود سطح بزرگتر، موجب افزایش میزان واکنش در واحد زمان می‌شود. در نتیجه چنین ماده‌ای برای استفاده در یک حسگر گاز مناسب خواهد بود.

حسگرها ابزاری برای شناسایی و یا اندازه‌گیری کمیت‌های فیزیکی و شیمیایی از جمله دما، فشار، صدا، غلظت و ... هستند. تغییرات این چنین عواملی، منشاء ایجاد سیگنال‌های الکتریکی می‌شود. تغییرات مشاهده شده در سیگنال، اساس درک دگرگونی‌های محیط توسط سامانه‌ی حسگر می‌شود.

یک حسگر گاز، زمانی می‌تواند به یک وسیله‌ی کارا تبدیل شود که دارای برخی ویژگی‌ها باشد. ویژگی‌هایی که مهمترین آن‌ها عبارتند از حساسیت، انتخاب‌گری و پایداری. در مراتب پایین‌تر، عواملی چون شدت حساسیت به گاز هدف، قیمت منطقی، تجدید پذیری، قابلیت تولید انبوه و ... مطرح می‌شوند.

حسگرها در گستره‌ی وسیعی مورد نیاز هستند. صنایع پزشکی، نفت و پتروشیمی، هسته‌ای، نظامی، غذایی و ... به این ابزار نیاز مبرم دارند. لذا تحقیقات گسترده‌ای در سطح بین‌المللی بر روی این وسایل

انجام شده است.

بیش از نیم قرن است که بشر کشف نموده که هدایت الکتریکی نیمه رسانا تحت تاثیر گاز محیط اطراف آن است. خواص حسگری نیمه رساناهای اکسید فلزی مانند اکسید قلع، اکسید تیتانیوم، اکسید تنگستن، اکسید روی، اکسید آهن و اکسید ایندیوم مورد مطالعه واقع شده است. همچنین تحقیقات زیادی بر روی تاثیرات افزودن فلزات کمیاب، مانند پالادیوم، پلاتین، طلا و نقره به حسگرها در راستای بهبود خواص حسگرهای گازی برپایه نیمه رسانا اکسید فلزی انجام شده است.

در تحقیق حاضر از آرایه‌های نانولوله‌ی اکسید تیتانیوم به عنوان بستر شناسایی گاز استفاده شد. برای این منظور ابتدا نانوساختار مورد نظر به روش اکسیداسیون آندی بر روی سطح تیتانیوم ایجاد شد. سپس با انجام عملیات حرارتی مناسب ساختارهای مدنظر حاصل شد. پس از افزودن ذرات پالادیوم به دیواره‌ی نانولوله‌ها و انجام بستر سازی لازم، آزمون‌های شناسایی گاز انجام شد.

در فصل ابتدایی این پژوهش، به روش سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به روش اکسیداسیون آندی و عوامل موثر بر آن و کریستالوگرافی ساختار اشاره‌ای می‌شود. سپس نگاهی کوتاه به مقوله‌ی حسگرها خواهیم داشت. در انتهای فصل اول نیز به پیشینه‌ی پژوهش در کاربرد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در حسگر هیدروژن پرداخته می‌شود. فصل دوم، روش‌های تجربی و روند تحقیق را شامل می‌شود که به چگونگی آماده‌سازی نمونه‌ها، شرایط انجام اکسیداسیون آندی در الکترولیت‌های مختلف و شناسایی نانولوله‌ها به وسیله آنالیز XRD و تصاویر FE-SEM اشاره می‌شود. همچنین کیفیت ایجاد اتصالات الکتریکی و نحوه‌ی انجام آزمون‌های شناسایی گاز مورد توجه قرار می‌گیرد. در فصل نهایی تحقیق نیز به نتایج بدست آمده و تحلیل علت‌ها و نتیجه‌گیری از مراحل سنتز و شناسایی گاز پرداخته می‌شود. در انتهای این فصل، نتیجه‌گیری‌های کلی و نیز چند پیشنهاد برای ادامه‌ی کار ارائه شده است.



## ۱-۲- تیتانیوم و تیتانیا

تیتانیوم در سال ۱۷۹۱ میلادی توسط یک کشیش و زمین شناس آماتور به نام ویلیام گرگور<sup>۱</sup> در بریتانیا، شهر کورن وال<sup>۲</sup>، در یک کانی کشف شد. او متوجه حضور یک عنصر جدید در کانی ایلمنیت<sup>۳</sup> شد؛ بدین ترتیب که او شن سیاه رنگی در کنار یک جوی در محل زندگی اش یافت و دریافت که این شن توسط آهنربا جذب می شود. بررسی های بیشتر نشان داد که این شن حاوی دو اکسید فلزی است؛ تقریباً نیمی اکسید آهن (که خاصیت مغناطیسی را توجیه می کند) و نیم دیگر یک اکسید فلزی سفید رنگ که او نتوانست آن را بشناسد. گرگور دریافت که این اکسید ناشناخته حاوی فلزی است که با خواص هیچ عنصر شناخته شده ای تا آن زمان مشابهت ندارد و یافته های خود را در مجمع زمین شناسی سلطنتی کورن وال<sup>۴</sup> و ژورنال علمی آلمانی کرلس آنالین<sup>۵</sup> گزارش کرد. این اکسید در ۱۷۹۵، توسط شیمی دان آلمانی، مارتین هاینریش کلپروت<sup>۶</sup> در کانی روتایل<sup>۷</sup> دوباره کشف شد. کلپروت دریافت که این کانه حاوی یک عنصر جدید است و نام آنرا از تیتان<sup>۸</sup> ها، خدایان افسانه ای یونان باستان، برگرفت. زمانی که کلپروت از یافته های گرگور اطلاع پیدا کرد نمونه ای از ایلمنیت موجود در ناحیه ای محل زندگی گرگور را مورد بررسی قرار داد و وجود تیتانیوم را در آن تایید کرد [۲، ۱].

فلز تیتانیوم در دمای  $1660^{\circ}\text{C}$  ذوب می شود و از احیای تتراکلرید تیتانیوم توسط منیزیم بدست می آید. تیتانیوم دارای دو ساختار کریستالی است، در یکی از آنها اتم ها در ساختار مکعبی مرکزدار و در دیگری اتم ها در یک ساختار شش وجهی فشرده یا هگزاگونال قرار دارند که ساختار مکعبی مرکزدار

<sup>1</sup> William Gregor

<sup>2</sup> Cornwall

<sup>3</sup> Ilmenite

<sup>4</sup> Royal Geological Society of Cornwall

<sup>5</sup> Crell's Annalen

<sup>6</sup> Martin Heinrich Klaproth

<sup>7</sup> Rutile

<sup>8</sup> Titan

بیشتر در دماهای بالا پایدار است [۳].

عمده‌ترین مصرف تیتانیوم به دو صورت فلزی و اکسید تیتانیوم است. مصرف اکسید آن در صنعت کاربرد گسترده‌ای دارد و تنها در حدود ۵ درصد از تولید سالانه تیتانیوم به صورت فلزی است و مابقی به صورت اکسید است.

معمولاً دی اکسید تیتانیوم از واکنش کربن با تتراکلرید تیتانیوم و اکسیداسیون محصول بدست می‌آید. دی اکسید تیتانیوم به صورت عمده در صنایع رنگ‌سازی به عنوان رنگدانه استفاده می‌شود. همچنین به دلیل داشتن قابلیت انعکاس اشعه ماورا بنفش در مواد آرایشی، روکش قرص‌ها و ... مصرف می‌شود [۳].

دی اکسید تیتانیوم که به نام‌های اکسید تیتانیوم و تیتانیا شناخته می‌شود دارای سه شکل بلوری شامل آناتاز<sup>۱</sup>، روتایل و بروکایت<sup>۲</sup> است که در شکل ۱-۱ نشان داده شده‌اند.

به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز اکسید تیتانیوم در فشار معمولی بوده و دو فاز دیگر، فازهای نیمه پایدار این سیستم به شمار می‌روند. از نظر فضایی فازهای روتایل و آناتاز تتراگونال و بروکایت اورترومبیک است. واحدهای پایه بلوری در هر سه فاز، هشت وجهی‌هایی شامل شش اتم اکسیژن در رئوس و یک اتم تیتانیوم در مرکز هستند. تفاوت این سه فاز در نحوه آرایش این هشت وجهی‌ها است [۴]. ساختارهای نشان داده در شکل ۱-۱ مربوط به اکسید تیتانیوم توده‌ای<sup>۳</sup> است. به دلیل نسبت سطح به حجم بالای نانوساختارهای اکسید تیتانیوم ممکن است نحوه آرایش سطح کاملاً با توده تفاوت داشته باشد. بسته به نوع کاربرد، فاز موردنظر انتخاب می‌شود. در برخی کاربردها مثل غشاها<sup>۴</sup>، نیاز به

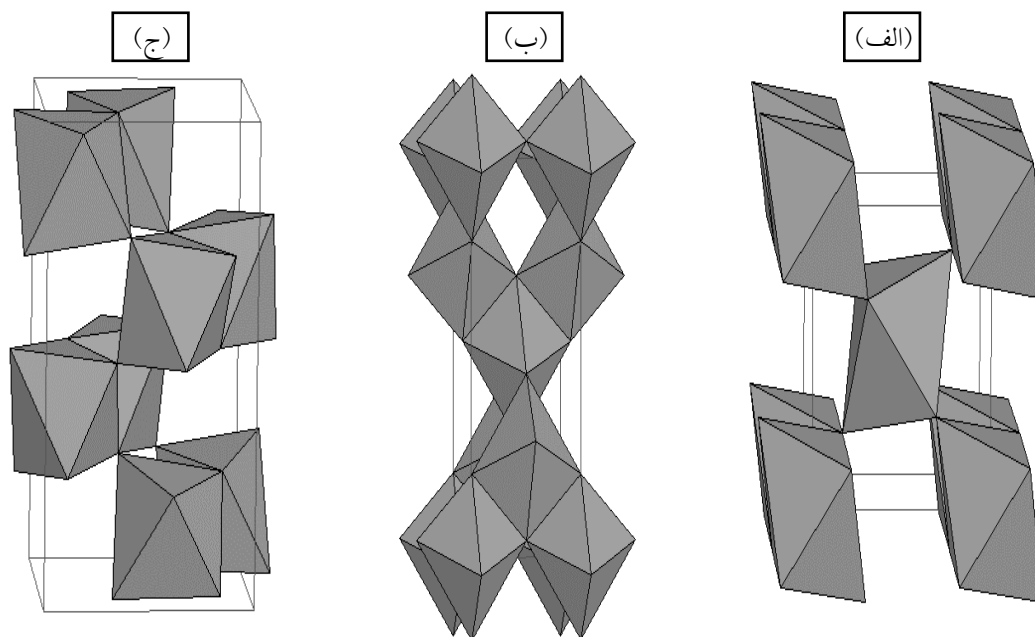
<sup>1</sup> Anatase

<sup>2</sup> Brookite

<sup>3</sup> Bulk

<sup>4</sup> Membrane

ساختار کریستالی خاصی نیست. فاز کریستالی زمانی ضروری است که کاربرد خاصی نظیر فتوکاتالیست و یا سلول خورشیدی و ... مدنظر باشد. برای مثال فاز آناتاز بیشتر برای رنگ‌های حساس به نور و کاتالیزورهای نوری استفاده می‌شود و فاز روتایل بیشتر در دی‌الکتریک‌ها و حسگرها به کار می‌رود. معمولاً در دماهای پایین، اکسید تیتانیوم به شکل فاز آناتاز متبلور می‌شود و با بالا رفتن دما فاز نیمه پایدار آناتاز در یک استحاله به فاز پایدار روتایل تغییر حالت می‌دهد. برای اکسید تیتانیوم توده‌ای، این استحاله معمولاً در دمای بالاتر از  $915^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد. اما وقتی اندازه ذرات تا محدوده نانومتری کاهش می‌یابد، دمای شروع استحاله نسبت به حالت توده‌ای کاهش یافته و محدوده دمایی انجام استحاله گسترش می‌یابد [۴].



شکل ۱-۱. تصویر طرح‌وار از ساختار کریستالوگرافی دی‌اکسید تیتانیوم (الف) روتایل، (ب)

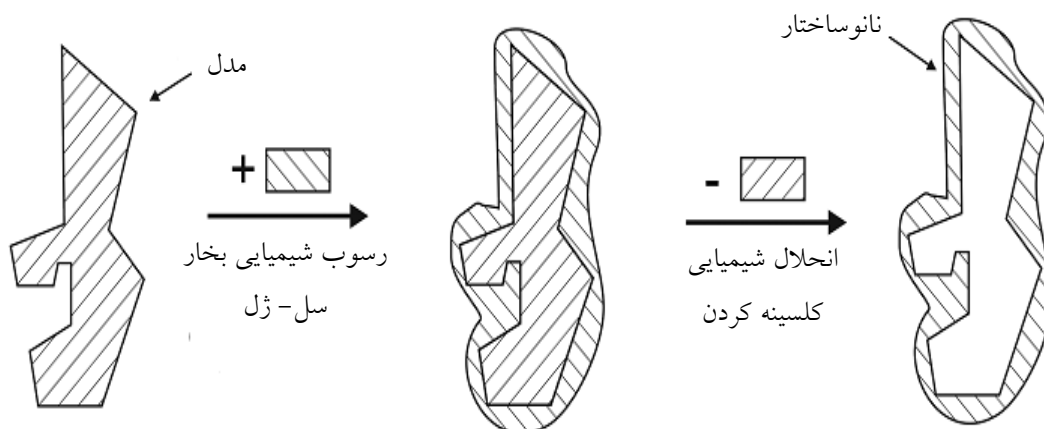
آناتاز و (ج) بروکایت [۴]

### ۱-۳- روش‌های سنتز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم

نانولوله‌های اکسیدهای فلزی به روش‌های متنوعی سنتز می‌شوند در بین روش‌های استفاده شده که در این بین، روش‌های استفاده از مدل، هیدروترمال و اکسیداسیون آندی مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. از آنجایی که خصوصیات نانولوله‌های سنتز شده تا حد زیادی به مورفولوژی و ابعاد آنها بستگی دارد هر کدام از روش‌های مذکور در مقایسه با هم دارای مزایا و معایبی هستند.

#### ۱-۳-۱- روش استفاده از مدل

روش استفاده از مدل به منظور سنتز نانوساختارهای مختلف در دهه اخیر بسیار متداول بوده است. این روش را همان‌طور که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، می‌توان به چند مرحله تقسیم کرد در مرحله اول نیاز به نشست ترکیب مورد نظر بر روی سطح و یا داخل مدل است. از روش‌هایی مانند: سل-ژل، رسوب شیمیایی بخار و آبکاری الکتریکی به این منظور استفاده می‌شود. مرحله بعد شامل حذف مدل است که به وسیله کلسینه کردن و انحلال انتخابی و روش‌های دیگر صورت می‌گیرد [۴].



شکل ۱-۲. مراحل سنتز نانوساختار به روش استفاده از مدل [۴]