



## بررسی عملکرد حس گر گاز اتانول بر پایه نانولوله‌های اکسیدروی سنتز شده به روش الکتروشیمیایی

محسن سلیمی، سید محمدرضا میلانی حسینی\*

شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، تهران

**چکیده:** برای نظارت بر کیفیت هوا و کاربردهای پزشکی، نانوذرات نیم‌رسانا اکسید-فلز گزینه‌ای مطلوب و حساس برای تشخیص مقادیر کم گازها هستند. در این مقاله، ما چهار ویژگی تجزیه‌ای: حد تشخیص، دامنه قابل اندازه‌گیری، دقت (تکرارپذیری) و سرعت پاسخ، حس گر گاز اتانول ساخته شده با نانولوله‌ی ZnO را مورد بررسی قرار داده‌ایم. نانولوله‌ی ZnO با یک روش سریع الکتروشیمیایی و در مدت ۴۰ دقیقه سنتز و برای ساخت حس گر استفاده شد. پاسخ حس گر گاز براساس نسبت تغییرات مقاومت الکتریکی حس گر در حضور نمونه‌های گازی به مقاومت الکتریکی آن در هوا مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه‌های ویژگی‌های تجزیه‌ای حس گر با حد تشخیص ۶/۵ ppm و ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹۹۸ برای منحنی کالیبراسیون، انحراف استاندارد نسبی ۰/۵۲ و سرعت احیای بسیار سریع ۲۰ ثانیه‌ای، نشان از حساسیت، تکرارپذیری و سرعت پاسخ مناسب حس گر ساخته شده است.

**واژگان کلیدی:** حس گر مقاومتی گاز، ترکیب‌های فرار آلی، اتانول، اکسیدروی، نانولوله

\* drmilani@iust.ac.ir

ساخته شده و مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. تهیه حس گر اتانول در زندگی روزمره و صنعت ضروری است. انواع متفاوت حس گرهای گاز نوری، مقاومتی، خازنی، کالومتری، آکوستیک و غیره وجود دارد [۴]. حس گرهای گازی حالت جامد مبتنی بر اکسیدفلز نیمه‌هادی به‌عنوان دستگاه‌های مقرون به صرفه، بسیار حساس، گزینش‌پذیر، قابل اعتماد و قابل حمل هستند و قابلیت تشخیص گازهای متفاوت و ترکیب‌های فرار حتی در مقادیر بسیار کم دارند. این نوع حس گرها برای چندین دهه، به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۴ و ۵]. فرایند سنجش گاز با اکسیدهای فلزی شامل دو عمل کلیدی است: جذب گاز هدف با یک برهم‌کنش جامد-گاز و تبدیل

### ۱- مقدمه

با پیشرفت و شکوفایی علم و فناوری، تعداد ترکیب‌های فرار آلی<sup>۱</sup> (VOC) سمی و مضر افزایش یافته است. اتانول یکی از رایج‌ترین VOCها است [۱] و نیاز به تشخیص اتانول در بسیاری از زمینه‌ها، مانند مهندسی شیمی، تشخیص پزشکی و محافظت از محیط‌زیست، بسیار افزایش یافته است [۲]. در حال حاضر تعداد زیادی حس گر گاز اتانول برای نظارت بر مصرف الکل توسط رانندگان، کنترل فرایندهای تخمیر، آزمایش ایمنی بسته‌بندی مواد غذایی و تشخیص نشت‌های احتمالی از کارخانه‌های شیمیایی

<sup>1</sup> Volatile Organic Compounds

سیگنال سطح به یک تغییر در مقدار مقاومت حس گر [۶ و ۷]. برخی از نانومواد نیمه‌هادی مانند  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به دلیل سمی نبودن، حساسیت پایدار و هزینه کم، جاذب‌های گاز خوبی برای ساخت حس‌گرهای مقاومتی بوده و بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۸ تا ۱۰].

تعداد کمی از مواد مانند اکسیدروی وجود دارند که به‌عنوان یک ماده مناسب برای طیف گسترده‌ای از کاربردهای مرتبط با زندگی روزمره مردم به کار گرفته شده باشد. این ماده یک نیمه‌هادی از نوع n با شکاف پهنای باند ۳٫۳ eV است [۱۱]. این ماده در ساخت سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ، دیودهای ساطع کننده نور (LED<sup>۱</sup>) [۱۲]، باتری‌ها [۱۳] و انواع حس‌گرها استفاده می‌شود [۱۴]. به دلیل ترکیب راحت با مواد دیگر، پایداری الکتروشیمیایی بالا و ریخت‌شناسی‌های متفاوت،  $\text{ZnO}$  به بهترین انتخاب برای طراحی حس‌گرهای گازی با کارایی بالا تبدیل شده است [۱۵]. طیف گسترده‌ای از ریخت‌شناسی‌های اکسیدروی (به‌عنوان مثال، نانوسیم‌ها، میله‌ها، صفحات، گل‌ها، حلقه‌ها و کره‌ها) برای ذرات و فیلم‌های نازک حس‌گر گاز مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶].

ساختار و شکل نانوذرات و تخلخل، تأثیر بسزایی در حساسیت و گزینش‌پذیری حس‌گرهای گازی دارد. به‌تازگی شکل ذرات و ساختار بلوری به دلیل تأثیرگذاری بر ویژگی‌های سنجش گاز، مورد توجه واقع شده‌اند [۱۶]. در بین شکل‌های متفاوت نانوذرات، نانومواد تک‌بعدی<sup>۲</sup> (D۱) به‌عنوان مواد بسیار حساس تشخیص داده شده‌اند. این ساختار از مواد ویژگی‌های بی‌نظیری مانند سطح بزرگ، تأثیر کاتالیزوری بهتر (به دلیل این که حامل‌های بار می‌توانند به راحتی به سطح نانوذرات برای برهم‌کنش با گاز انتقال یابند یا در طول لوله حرکت کنند) با گاز و نسبت سطح به حجم بالا را دارند [۱۷ تا ۲۰]. یکی دیگر پارامترهای مهم در افزایش حساسیت ایجاد شبکه‌ای از پیوندهای گسترده در حس‌گر ساخته شده با نانومواد تک‌بعدی است که باعث آسان شدن انتقال الکترون در بین نانوذرات می‌شود [۲۱ و ۲۲]. لوپان<sup>۳</sup> و همکارانش [۲۳] در سال ۲۰۱۰ از نانوسیم روی سنتز شده به روش رشد با ترسیب بخار

شیمیایی (CVD)<sup>۴</sup>، برای ساخت حس‌گر هیدروژن استفاده کرده‌اند. حسن<sup>۵</sup> و همکارانش [۲۴] در سال ۲۰۱۳ از نانورشته‌های سنتز شده به روش آبی-حرارتی<sup>۶</sup> برای اندازه‌گیری هیدروژن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده کرده‌اند. سانگهون پارک<sup>۷</sup> [۱۴] در سال ۲۰۱۶، یک روش سه مرحله‌ای ساخت حس‌گر گاز هیدروژن بر پایه نانولوله‌های  $\text{ZnO}$  را ارائه داده است. حس‌گر معرفی شده توسط پارک بهترین خروجی را در ۱۰۰۰ ppm از هیدروژن نشان داده است. روش‌های هیدروترمال و روش ترسیب شیمیایی به‌طور گسترده‌ای برای سنتز نانوساختارها مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش‌ها سنتز بلور در فشار و دمای بالا انجام می‌شود [۲۵] که روش‌هایی به نسبت زمان‌بر و خطرآفرین هستند. در دو دهه‌ی اخیر روش‌های فیزیکی و شیمیایی گوناگونی برای سنتز نانوساختارها به‌ویژه ساختارهای تک‌بعدی استفاده شده است اما تنها تعداد معدودی از این روش‌ها مانند روش اکسایش آندی قابلیت صنعتی شدن را دارند [۲۶]. دونگ<sup>۸</sup> و همکارانش [۲۷] در سال ۲۰۱۹ یک روش اکسایش آندی برای سنتز نانولوله‌های روی در مقیاس بزرگ ارائه داده‌اند. در این مطالعه نیز، نانولوله‌های سنتز شده با روش دونگ و همکارانش برای ساخت حس‌گر مقاومتی لوله‌ای با قابلیت صنعتی شدن استفاده شده و ویژگی‌های تجزیه‌ای حس‌گر مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- بخش آزمایشگاهی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

کربنات سدیم ۹۹٫۹ (ساخت شرکت Merck)، بی‌کربنات سدیم ۹۹٫۹ (ساخت شرکت Merck) و ورق روی (با خلوص ۹۹٫۹۹٪) برای سنتز نانولوله‌ها استفاده شد. از دستگاه SEM (مدل Nova NanoSEM ساخت شرکت FEI) برای تصویربرداری از سطح و از دستگاه XRD (مدل D8 advance، ساخت شرکت Bruker) برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات استفاده شد. از یک دستگاه LCR

<sup>۴</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>۵</sup> J.J. Hassan

<sup>۶</sup> Hydrothermal

<sup>۷</sup> Sunghoon Park

<sup>۸</sup> Hongzhou Dong

<sup>۱</sup> Light Emitting Diode

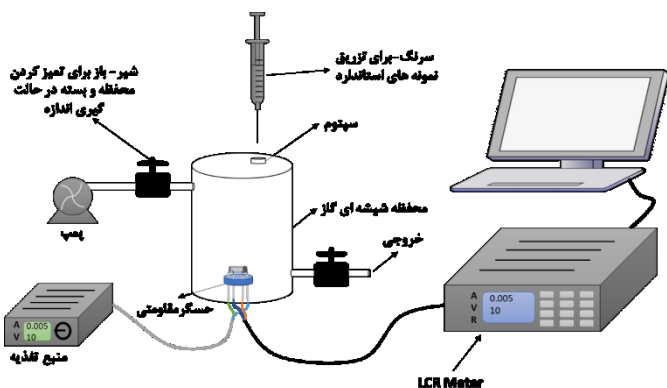
<sup>۲</sup> One-Dimensional

<sup>۳</sup> Lupan

۱۲ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در هوا آزمایشگاه نگه‌داشته شد.

## ۲-۴- روش اندازه‌گیری

برای اعتبارسنجی حس‌گر گاز، آزمایش‌هایی در یک سیستم تولید گاز با غلظت معلوم که با عنوان سامانه تولید گاز استاتیک شناخته می‌شود، انجام گرفت [۲۸]. برای این منظور از یک محفظه‌ی شیشه‌ای آب‌بندی‌شده با حجم ۳۵۰ میلی‌لیتر و پر از هوای خالص با رطوبت ۴۵٪ استفاده شد. حس‌گر ساخته‌شده با سیم به‌دستگاه اندازه‌گیری مقاومت (LCR Meter) وصل و در درون محفظه‌ی شیشه‌ای قرار گرفت. محلول‌های آمونیاک، استون، ایزوپروپانول، اتانول، متانول و متان که برای تهیه غلظت معلوم نمونه مورد استفاده قرار گرفت و با یک میکرو سرنگ وارد محفظه شدند. از یک پمپ برای شست‌وشوی محفظه پس از هر اندازه‌گیری استفاده شد. غلظت نمونه در محفظه با حجم تزریق با میکرو سرنگ کنترل شد. جزییات بیشتر در مورد سامانه اندازه‌گیری در شکل ۱ قابل مشاهده است. تمام اندازه‌گیری‌ها در فشار محیط و دمای اتاق انجام‌شده و رطوبت نسبی هوای محیط ۴۵٪ بود. برای داشتن فشار محیط در داخل محفظه، یک لوله دوسر باز (طول ۳ سانتی‌متر و قطر داخلی ۰/۲ میلی‌متر) در سپتم محفظه قرار داده شد تا داخل محفظه با محیط در ارتباط باشد. محفظه با یک لوله به سیلندر گاز هوای خالص (۸۰٪ نیتروژن، ۲۰٪ اکسیژن) و رطوبت ۴۵٪ متصل شد تا پس از هر بار سنجش بخارهای شیمیایی محفظه گاز پاک‌سازی و آماده اندازه‌گیری دوباره شود.



شکل ۱: سیستم اندازه‌گیری نمونه‌های استاندارد گاز

متر با قابلیت پیوند و انتقال داده‌ها به کامپیوتر برای بررسی تغییرات مقاومت حس‌گر استفاده شد.

## ۲-۲- سنتز نانولوله‌ی اکسیدروی

ورق روی خالص (با خلوص ۹۹/۹۹٪) با سمباده (P 1200) صیقل داده شد و پس از شست‌وشو با اتانول و استون در اندازه‌های  $1.5 \times 1.5$  cm<sup>2</sup> برش داده و الکترودهای روی تهیه شد. فرایند اکسیداسیون آندی<sup>۱</sup> در دمای اتاق، در یک الکترولیت تشکیل شده از کربنات سدیم (۰/۶ گرم در لیتر) و بی‌کربنات سدیم (۰/۶ گرم در لیتر) حل‌شده در آب دی‌یونیزه شده انجام شد. هر دو الکتروده به‌کاربرده شده به‌عنوان الکتروده آند و کاتد نمونه روی صیقل داده‌شده بودند. برای رشد بهینه نانولوله‌ها ولتاژ در ۸ ولت و مدت‌زمان فرایند اکسیداسیون آندی ۴۰ دقیقه بود. رسوبات ته‌نشین شده با کاغذ صافی از محلول جدا و پس سه بار شست‌وشو با آب دی‌یونیزه، در دمای ۷۰ °C خشک و به داخل بوتله چینی انتقال داده شد. مواد سنتز شده به‌صورت هیدروکسید روی است که برای تبدیل آن به اکسیدروی به مدت ۲ ساعت در داخل کوره و در دمای ۵۰۰ °C حرارت داده شد تا کلسینه شود.

## ۲-۳- ساخت حس‌گر

یک الکتروده لوله‌ای برای اندازه‌گیری مقاومت ساخته شد. این الکتروده یک لوله آلومینا با قطر ۱/۵ mm و طول ۴ mm با جفت الکتروده طلا در سمت بیرونی دارد. دو الکتروده طلا با یک جفت سیم پلاتین به LCR متر متصل شدند. یک سیم پیچ Ni-Cr در قسمت داخلی لوله آلومینا قرار داده و دو سمت سیم پیچ به یک منبع تغذیه برای کنترل دمای الکتروده وصل شد. مقدار مناسبی از نانولوله‌های ZnO آماده‌شده به کمک دستگاه اولتراسوند در حلال اتانول به‌صورت همگن مخلوط و دوغاب به‌دست آمده با استفاده از یک قلم‌مو بر روی سطح خارجی لوله آلومینا پوشش داده، خشک و مقاومت آن اندازه‌گیری شد. پوشش دهی چندین بار تکرار تا مقاومت حس‌گر در رنج قابل اندازه‌گیری دستگاه LCR متر قرار گیرد. پس از خشک شدن الکتروده در هوای آزاد به مدت یک ساعت، حس‌گر ساخته‌شده به‌منظور بهبود پایداری گرمایی،

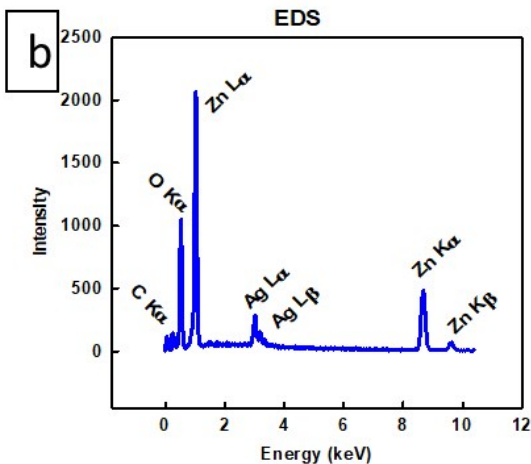
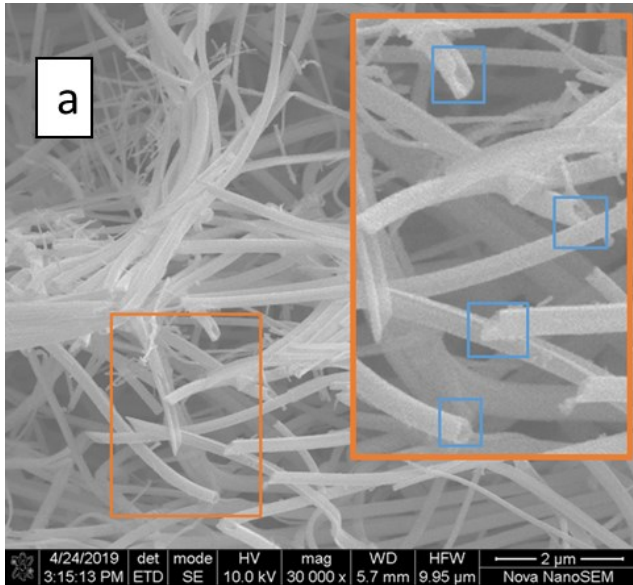
<sup>1</sup> Anodization

## ۳- نتیجه‌ها و بحث

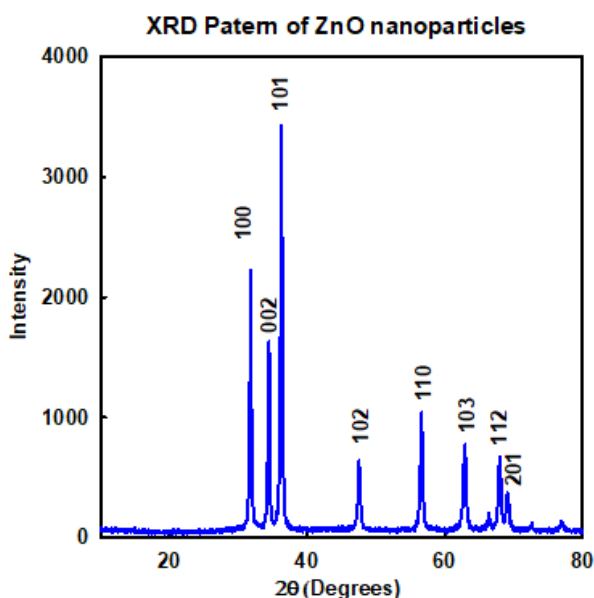
### ۳-۱- مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده

SEM یک فن مناسب برای بررسی ریخت‌شناسی سطح و اندازه مواد سنتز شده است، بنابراین، در این‌جا از این ابزار برای ZnO استفاده شده است. EDS و XRD برای بررسی عناصر و ساختار بلوری ZnO استفاده شده است. شکل ۲ (a) ریخت‌شناسی ZnO سنتز شده را نشان می‌دهد. قطر نانولوله‌های سنتز شده بین ۶۰ تا ۲۰۰ نانومتر و طول آن‌ها پس از اکسایش آندی تا حدود ۱۴ میکرومتر است و ساختار نانولوله‌ای ذرات سنتز شده به‌طور کامل مشهود است و با گزارش‌های ارائه شده در مقاله‌ها [۲۷]؛ EDS) Xray<sup>۱۱</sup> مطابقت دارد. طیف‌سنجی انرژی پراکندگی (EDS) متصل به دستگاه SEM) که برای انجام آنالیز عنصری نانولوله‌ها استفاده شده است. همان‌طور که نشان داده شده است (شکل ۲ (b)) را ببینید) وجود روی، اکسیژن و ناخالصی‌های کربن مشهود است. پیک مربوط به ترکیب‌های کربن بنابر احتمال از دو منشأ کربنات سدیم استفاده شده به‌عنوان الکترولیت و مواد فرار جذب شده بر سطح نانوذرات است. پیک نقره هم مربوط به نقره لایه نشانی شده برای آماده‌سازی نمونه‌های SEM است.

برای به‌دست آوردن اطلاعات بیشتر در مورد ZnO سنتز شده، الگوی پراش پرتو ایکس<sup>۱۲</sup> (XRD) از نمونه‌های نانولوله‌ای سنتز شده ثبت شد. شکل ۳ الگوی پراش پرتوی ایکس نانولوله‌ای ZnO را نشان می‌دهد. داده‌ها نشان‌دهنده‌ی مطابقت ساختار بلوری با کارت استاندارد JCPDS (JCPDS 36-1451) برای ZnO است که ساختار وورتزیت همگراگونالی است. پیک‌های تیز نشان از تبلور بالای ذرات و نیم پهنای پیک‌ها نازک و واضح، نشان‌دهنده‌ی محدوده‌ی نانو برای اندازه‌ی ذرات هستند [۲۹ و ۳۰].



شکل ۲: تصویر SEM از نانولوله‌های سنتز شده به روش الکتروشیمیایی (a) و آنالیز عنصری سطح آن (b).



شکل ۳: آنالیز XRD از نانوذرات سنتز شده

### ۳-۲- اساس کار حس‌گر ساخته شده

<sup>۱۱</sup> Energy dispersive Xray spectroscopy

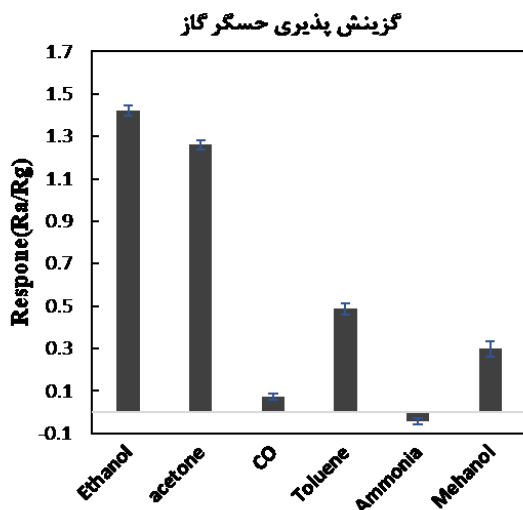
<sup>۱۲</sup> X-ray diffraction

بسیار متأثر از دماست) را از بین ببرد. در مقاله‌های علمی، معادله‌های متفاوتی برای این منظور مورداستفاده گرفته است. معادله (۱) یکی از این معادله‌ها است که به دلیل ارایه‌ی دامنه خطی گسترده‌تر برای حس‌گر ساخته‌شده انتخاب شد.

$$R_{relative} = R_{air} / R_{gas} \quad (1)$$

که در آن  $R_{air}$  مقاومت حس‌گر در هوا و  $R_{gas}$  مقاومت حس‌گر در حضور گاز است.

برای بررسی‌پذیری حس‌گر گازهای اتانول، استون، کربن مونوکسید، تولوئن، آمونیاک و متانول موردبررسی قرار گرفتند. برای این منظور غلظت ۱۰۰ ppm این گازها توسط حس‌گر اندازه‌گیری و پاسخ میانگین سه بار تکرار حس‌گر به گازها موردبررسی قرار گرفت. شکل ۵ بالاترین حساسیت حس‌گر را به اتانول نشان می‌دهد. پس از اتانول، استون بلندترین پیک را ایجاد می‌کند که نشان‌دهنده‌ی مزاحمت قوی استون برای اندازه‌گیری اتانول است. حس‌گر نسبت به کربن مونوکسید و آمونیاک پایین‌ترین حساسیت و مزاحمت را برای اندازه‌گیری اتانول ایجاد می‌کنند با این تفاوت که آمونیاک، یک خطای منفی و کربن مونوکسید، یک خطای مثبت ناچیز را باعث می‌شوند.



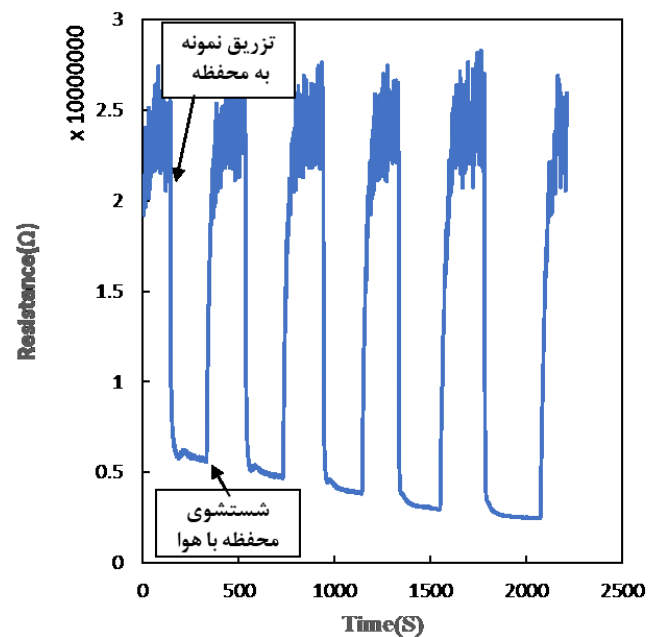
شکل ۵: حساسیت حس‌گر نسبت به گازهای متفاوت

### ۳-۲- ویژگی‌های تجزیه‌ای حس‌گر

شکل ۶ (a) منحنی‌های پاسخ حس‌گر نانولوله ZnO متخلخل را به‌عنوان تابعی از غلظت اتانول در ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. برای بررسی این ویژگی تجزیه‌ای پاسخ، نمونه

حس‌گرهای بر پایه‌ی نیمه‌هادی‌های اکسیدفلزی، به‌طور عمده‌ای تشخیص گازهای هدف از راه واکنش‌های اکسایش و کاهش بین گازهای هدف و سطح اکسید اتفاق می‌افتد. این فرایند شامل دو مرحله: (۱) واکنش‌های اکسایش و کاهش، که در طی آن  $O^-$  توزیع‌شده در سطح مواد با مولکول‌های گازهای هدف واکنش نشان می‌دهند، که منجر به تغییرات سطح اکسید نیمه‌هادی می‌شود و سپس (۲) این تغییرات باعث تغییر در مقاومت الکتریکی حس‌گر می‌شود. تغییرات مقاومت را می‌توان با دستگاه‌های اندازه‌گیری مقاومت پایش کرد [۴]. ZnO یک نیمه‌هادی از نوع n است که در آن الکترون‌ها حامل بار در درون ذرات ZnO هستند [۳۱]. بنابراین برهم‌کنش گاز کاهنده از جمله اتانول با حس‌گر باعث افزایش حامل‌های بار در درون نانوذرات و متعاقباً کاهش مقاومت حس‌گر می‌شود. شکل ۴ منحنی خروجی حس‌گر را برای چند تزریق نمونه اتانول و شست‌وشو محفظه گاز را نشان می‌دهد.

خروجی حس‌گر برای چند تزریق نمونه اتانول



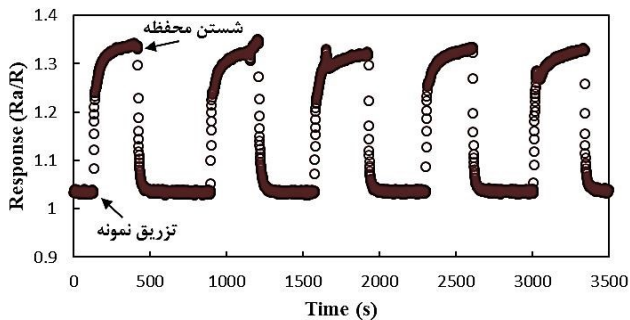
شکل ۴: منحنی خروجی حس‌گر ساخته‌شده به تزریق غلظت‌های متفاوت اتانول به محفظه گاز

### ۳-۲- گزینه‌ی پذیرش حس‌گر

حساسیت حس‌گر به گازهای گوناگون، متفاوت است و برای مقایسه بهتر گزینه‌ی پذیرش نیاز به معادله‌هایی است که اثرهای ناپایداری محیط حس‌گر (برای مثال ناپایداری دمایی حس‌گر که

به نسبت کوتاه به سطوح به نسبت متخلخل مواد حس گر مربوط است. برای بررسی تکرارپذیری حس گر انحراف استاندارد نسبی (RSD) ۵ تکرار اندازه گیری ۰٫۵۲ محاسبه شد که نشان می دهد خطای تصادفی اندازه گیری حس گر بسیار پایین و حس گر تکرارپذیر است و حد تشخیص سه برابر علامت به نوفه، ۶٫۵ ppm است.

تکرارپذیری حسگر

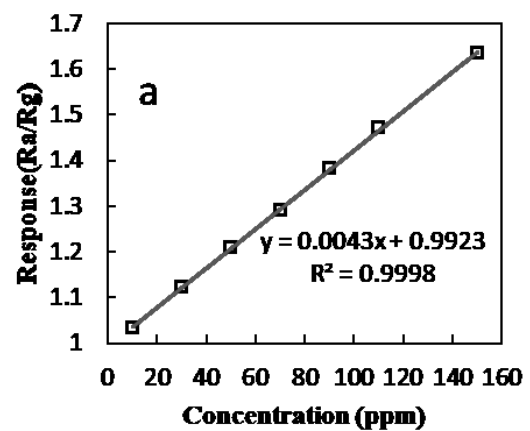


شکل ۷: بررسی تکرارپذیری و سرعت احیای حس گر به اتانول با غلظت ۸۰ ppm

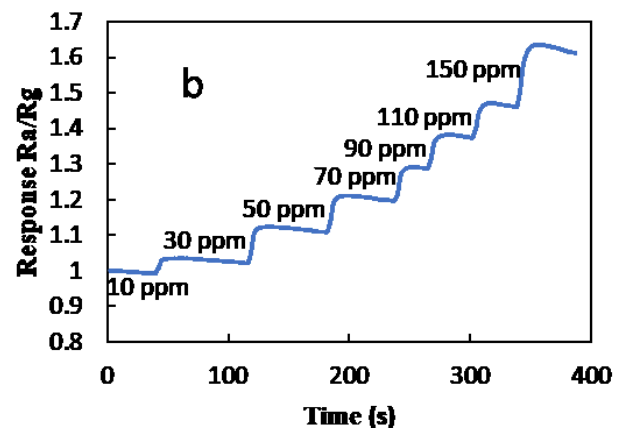
مکانیسم‌هایی می‌تواند باعث بهبود سنجش گاز توسط نانولوله‌های متخلخل ZnO شود، شامل: سطح بزرگ، ساختار پلی بلوری و ویژگی‌های الکتریکی کانال رسانش باشد [۱۴]. این نانولوله‌ها به دلیل ساختار توخالی، دارای سطح داخلی و خارجی در دسترس هستند و این مواد ساختاری در مقایسه با نانوسیم‌های معمولی مساحت دو برابری و بزرگ‌تری دارند. این موارد می‌تواند باعث بهبود ویژگی‌های تجزیه‌ای حس‌گرهای گازی از جمله حساسیت، تکرارپذیری، پایداری خوب و زمان بازیابی سریع شود که در این مطالعه سه مورد آخر مشهود است. با این که حساسیت حس گر در مقایسه با سایر حس‌گرهای اکسیدروی گزارش شده [۱۶] پایین است اما آزمایش‌های تکرارپذیری با RSD ۰٫۵۲ و زمان احیا و بازیابی ۲۰ ثانیه، منحنی کالیبراسیون با ضریب همبستگی ۰٫۹۹۹۸ و حد تشخیص ۶٫۵ ppm نشان می‌دهد حس گر ساخته شده با نانولوله‌ای اکسیدروی سنتز شده به روش سریع الکتروشیمیایی، بدون هیچ ماده افزودنی دارای پاسخی پایدار، تکرارپذیر و با سرعت برگشت پذیری بالا است. این ماده پتانسیل تبدیل شدن به یک ماده تشخیص گاز بهتر برای تعیین غلظت‌های کم اتانول (زیر ۲۰ ppm) با کمک مواد افزودنی و صنعتی شدن را دارد

گازهای اتانول در غلظت‌های ۱۰ تا ۱۵۰ ppm توسط حس گر ثبت شد. در این آزمایش برای کاهش خطای انسانی مرحله شست‌وشوی محفظه پس از هر تزریق نمونه حذف شده است و غلظت محفظه پس از هر اندازه‌گیری افزایش یافته است. پاسخ‌های مربوط به سنجش گاز از این حس گر به شکل نمودار کالیبراسیون در شکل ۶ (b) ترسیم شده است. همان‌طور که نمودار، نمایش می‌دهد با افزایش غلظت گاز، پاسخ این حس گر به صورت خطی با ضریب همبستگی ۰٫۹۹۹۸ افزایش یافته است.

منحنی کالیبراسیون اتانول



خروجی حسگر برای غلظت‌های مختلف اتانول



شکل ۶: نمودار (a) منحنی کالیبراسیون و (b) حس گر گاز برای تشخیص اتانول

برای بررسی تکرارپذیری حس گر، نمونه گاز اتانول با غلظت ۸۰ ppm در محفظه گاز، تهیه و پس از اندازه‌گیری با هوای خالص، شسته شد و این اندازه‌گیری برای ۵ بار تکرار شد که در شکل ۷ نمایش داده شده است. مدت زمان احیای حس گر به حالت پایه ۲۰ ثانیه است که نشان از سرعت برگشت پذیری و احیای به نسبت مناسب آن است. عامل‌های مؤثر در زمان بازیابی

## ۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه، نانومواد تک بعدی لوله‌ای به دلیل توانایی سنجش قابل توجه خود در دهه‌های گذشته به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. ویژگی‌های حسگر گاز اتانول ساخته شده از مواد نانولوله ZnO بررسی شد و پاسخ خوبی به اتانول در دمای کار بهینه ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. نانولوله‌های ZnO در این جا با روش سریع الکتروشیمیایی و با کمترین زمان و با موفقیت سنتز شد و توانایی سنجش گاز اتانول آن مورد بررسی قرار گرفت. با این که حساسیت حسگر در مقایسه با سایر حسگرهای اکسیدروی گزارش شده پایین است اما ضریب همبستگی بسیار خوب ۰/۹۹۹۸ را دارد که باعث ایجاد حد تشخیص پایین ۶/۵ ppm و RSD ۰/۵۲ برای حسگر شده است. نتیجه‌ها نشان داد حسگر ساخته شده با نانولوله‌های ZnO که به روش الکتروشیمیایی سنتز شده است، تکرارپذیر، پایدار و زمان بازیابی سریعی دارد و یک ماده مناسب تشخیص گاز برای اتانول است.

## مراجع

- [4] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, and H.J.S. Ning, A survey on gas sensing technology. 12, 9635-9665, 2012.
- [5] B.J. Wang and S.Y. Ma, High response ethanol gas sensor based on orthorhombic and tetragonal SnO<sub>2</sub>. Vacuum. 177, 109428, 2020.
- [6] K. Suematsu, K. Watanabe, A. Tou, Y. Sun, and K.J.A.c. Shimano, Ultraselective toluene-gas sensor: Nanosized gold loaded on zinc oxide nanoparticles. 90, 1959-1966, 2018.
- [7] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S.J.C.I. Komarneni, Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. 44, 7357-7377, 2018.
- [8] W. Geng, S. Ge, X. He, S. Zhang, J. Gu, X. Lai, H. Wang, Q.J.A.a.m. Zhang, and interfaces, Volatile organic compound gas-sensing properties of bimodal porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with ultrahigh sensitivity and fast response. 10, 13702-13711, 2018.
- [9] S. Wicker, M. Guiltat, U. Weimar, A. Hémercyck, and N.J.T.J.o.P.C.C. Barsan, Ambient humidity influence on CO detection with SnO<sub>2</sub> gas sensing materials. A combined DRIFTS/DFT Investigation. 121, 25064-25073, 2017.
- [10] N. Kaur, D. Zappa, M. Ferroni, N. Poli, M. Campanini, R. Negrea, E.J.S. Comini, and A.B. Chemical, Branch-like NiO/ZnO heterostructures for VOC sensing. 262, 477-485, 2018.
- [11] M. Ha, S. Lim, J. Park, D.S. Um, Y. Lee, and H.J.A.F.M. Ko, Bioinspired interlocked and hierarchical design of ZnO nanowire arrays for static and dynamic pressure-sensitive electronic skins. 25, 2841-2849, 2015.
- [1] Z.H. Ma, R.T. Yu, J.M.J.S. Song, and A.B. Chemical, Facile synthesis of Pr-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their high gas sensing performance for ethanol. 305, 127377-127380, 2020.
- [2] H.L. Yu, J. Wang, B. Zheng, B.W. Zhang, L.Q. Liu, Y.-W. Zhou, C. Zhang, and X.-L. Xue, Fabrication of single crystalline WO<sub>3</sub> nano-belts based photoelectric gas sensor for detection of high concentration ethanol gas at room temperature. Sensors and Actuators A: Physical. 303, 111865-111870, 2020.
- [3] W. Haron, A. Wisitsoraat, and S.J.C.I. Wongnawa, Nanostructured perovskite oxides-LaMO<sub>3</sub> (M= Al, Co, Fe) prepared by co-precipitation method and their ethanol-sensing characteristics. 43, 5032-5040, 2017.

over flat and patterned substrates for room-temperature gas sensing. 54, 340-344, 2015.

[20] G. Katwal, M. Paulose, I.A. Rusakova, J.E. Martinez, and O.K. Varghese, Rapid growth of zinc oxide nanotube–nanowire hybrid architectures and their use in breast cancer-related volatile organics detection. *Nano letters*. 16(5): p. 3014-3021, 2016.

[21] ح. سالار آملی و م.ر. محرم زاده، ساخت حس گر رطوبت بر پایه نانوذرات اکسید قلع و گرافیت به روش اسپری پیرولیز. فصل نامه نانومقیاس. دوره ۴، صفحه ۳۱۱-۳۱۹، ۱۳۹۶.

[22] T.-J. Hsueh, S.-J. Chang, C.-L. Hsu, Y.-R. Lin, and I.-C. Chen, ZnO nanotube ethanol gas sensors. *Journal of The Electrochemical Society*. 155, K152, 2008.

[23] O. Lupan, V.V. Ursaki, G. Chai, L. Chow, G.A. Emelchenko, I.M. Tiginyanu, A.N. Gruzintsev, and A.N. Redkin, Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 144, 56-66, 2010.

[24] J.J. Hassan, M.A. Mahdi, C.W. Chin, H. Abu-Hassan, and Z. Hassan, A high-sensitivity room-temperature hydrogen gas sensor based on oblique and vertical ZnO nanorod arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 176, 360-367, 2013.

[25] A. Yoko, T. Aida, N. Aoki, D. Hojo, M. Koshimizu, S. Ohara, G. Seong, S. Takami, T. Togashi, and T. Tomai, *Supercritical hydrothermal synthesis of nanoparticles*, in *Nanoparticle technology handbook*. 2018, Elsevier. p. 683-689.

[26] B.M. Rao, A. Torabi, and O.K. Varghese, Anodically grown functional oxide nanotubes and

[12] C. Wang, R. Bao, K. Zhao, T. Zhang, L. Dong, and C.J.N.E. Pan, Enhanced emission intensity of vertical aligned flexible ZnO nanowire/p-polymer hybridized LED array by piezo-phototronic effect. 14, 364-371, 2015.

[13] L. Wang, S. Liu, Z. Wang, Y. Zhou, Y. Qin, and Z.L.J.A.n. Wang, Piezotronic effect enhanced photocatalysis in strained anisotropic ZnO/TiO<sub>2</sub> nanoplatelets via thermal stress. 10, 2636-2643, 2016.

[14] S. Park, High-response and selective hydrogen sensing properties of porous ZnO nanotubes. *Current Applied Physics*. 16, 1263-1269, 2016.

[15] T. Zhou, Y. Sang, X. Wang, C. Wu, D. Zeng, C.J.S. Xie, and A.B. Chemical, Pore size dependent gas-sensing selectivity based on ZnO@ZIF nanorod arrays. 258, 1099-1106, 2018.

[16] N. Saito, K. Watanabe, H. Haneda, I. Sakaguchi, and K. Shimano, Highly Sensitive Ethanol Gas Sensor Using Pyramid-Shaped ZnO Particles with (0001) Basal Plane. *The Journal of Physical Chemistry C*. 122(13): p. 7353-7360, 2018.

[17] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R.J.S. Gao, Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. 10, 2088-2106, 2010.

[18] Z. Jin, P. Li, G. Liu, B. Zheng, H. Yuan, and D.J.J.o.M.C.A. Xiao, Enhancing catalytic formaldehyde oxidation on CuO–Ag<sub>2</sub>O nanowires for gas sensing and hydrogen evolution. 1, 14736-14743, 2013.

[19] W. Cheng, Y. Ju, P. Payamyar, D. Primc, J. Rao, C. Willa, D. Koziej, and M.J.A.C.I.E. Niederberger, Large-area alignment of tungsten oxide nanowires



applications. MRS Communications. 6, 375-396, 2016.

[27] H. Dong, J. Zhou, and S. Virtanen, Fabrication of ZnO nanotube layer on Zn and evaluation of corrosion behavior and bioactivity in view of biodegradable applications. Applied Surface Science. 494, 259-265, 2019.

[28] T.C. Pearce, S.S. Schiffman, H.T. Nagle, and J.W. Gardner, *Handbook of machine olfaction: electronic nose technology*. John Wiley & Sons, 2006.

[29] S. Jain, N. Karmakar, A. Shah, D.C. Kothari, S. Mishra, and N.G. Shimpi, Ammonia detection of 1-D ZnO/polypyrrole nanocomposite: Effect of CSA doping and their structural, chemical, thermal and gas sensing behavior. Applied Surface Science. 396, 1317-1325, 2017.

[30] شهروز نصیریان، شقایق تیموری، سنتز و مطالعه خصوصیت حس‌گری گاز اتانول بر پایه‌ی نانوکامپوزیت اکسیدروی نیکل در دمای اتاق. اولین کنفرانس ملی میکرو نانو فناوری، ۱۳۹۷.

[31] M.A. Olgar, Y. Atasoy, E. Bacaksız, and Ş. Aydoğan, Synthesis and characterization of ZnO micro-rods and temperature-dependent characterizations of heterojunction of ZnO microrods/CdTe and ZnO microrods/ZnTe structures. Sensors and Actuators A: Physical. 261, 56-65, 2017.



# Performance evaluation of the ethanol gas sensor based on electrochemically synthesized zinc oxide nanotubes

M. Salimi, S.M.M Hosseini\*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Iran University of Science and Technology, Tehran

**Abstract:** To monitor air quality and medical use, metal-oxide semiconductor are highly-sensitive and a good option for detecting small amounts of gases. In this paper, we study the analytical characteristics of the ethanol gas sensor made of ZnO nanotubes. For this purpose, ZnO nanotube were synthesized using a rapid electrochemical method in 40 minutes and used to make a sensor. The response of the gas sensor which based on the ratio of the electrical resistance of the sensor in the presence of gas samples to its electrical resistance in the air, was investigated. The sensor's analytical characteristics with a detection limit of 6.5 ppm and a good correlation coefficient of 0.9998 for the calibration curve, a relative standard deviation of 0.52 and a high recovery speed of 20 seconds, indicating that the sensor is sensitive, repeatable and have fast response.

**Keywords:** Resistive Gas Sensor, Chemiresistor, VOC, Ethanol, Zinc Oxide, Nanotubes,