



ساخت و مشخصه‌یابی نانوساختارهای $ZnCo_2O_4$ و بررسی تاثیر ریخت بر کارایی حسگری آنها

ایرج کاظمی نژاد* و منابراهیمی فر

گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: در پژوهش حاضر، نانوساختارهای $ZnCo_2O_4$ به روش آبی-حرارتی با موفقیت ساخته شدند. به منظور بررسی اثر ریخت این نانوساختارها بر کارایی حسگری گاز آنها، در فرآیند سنتز از سه مقدار متفاوت اوره (۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌مول) استفاده شد که منجر به رشد سه ریخت متفاوت $ZnCo_2O_4$ شد. مشخصه‌های ساختاری و ریخت‌شناسی نمونه‌ها به ترتیب با تکنیک‌های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفتند. سپس، برای بررسی پارامترهای حسگری گاز، نانوساختارهای تهیه شده در اتانول پراکنده و بر روی بستری از شیشه با الکترودی از جنس طلا قرار گرفتند. نتایج نشان داد که حسگر حاوی نانوساختارهای $ZnCo_2O_4$ که با غلظت اوره ۵ mmol به صورت میکروگل‌های میله‌ای رشد یافته اند مقدار پاسخ قابل توجه ۹/۵، زمان پاسخ ۲۵ ثانیه و زمان بازیابی ۴۹ ثانیه را برای گاز استون با غلظت ۱۰۰ ppm در دمای کار $24^{\circ}C$ دارد. افزون بر این، مشاهده شد این حسگر گزینش‌پذیری خوبی نسبت به گاز استون در مقایسه با گازهای اتانول، متانول، بنزن و تولوئن دارد. پاسخ حسگری بالای میکروگل‌های میله‌ای $ZnCo_2O_4$ 5mmol urea را می‌توان به سطح تماس موثر بزرگ و ریخت میله‌ای شکل نمونه و همچنین، به پراکندگی یکنواخت نانوساختارهای آن مرتبط دانست.

واژگان کلیدی: نانوساختار $ZnCo_2O_4$ ، اثر ریخت، کارایی حسگری گاز، گاز استون.

*I.Kazeminezhad@scu.ac.ir

ادوات فراوانی برای تشخیص و شناسایی عوامل خطر آفرین ابداع کند [۲]. در میان این ادوات تولید و استفاده از حسگرهای گاز نقش انکارناپذیری در افزایش ضریب ایمنی محیط‌های بسته ایفا می‌کند. به همین دلیل نیاز و در نتیجه تقاضا برای حسگرهای گاز در سال‌های اخیر به شدت افزایش یافته است و همین امر سبب شده است که محققین و دانشمندان بسیاری پژوهش‌های خود را به سمت موضوعات مرتبط با حسگرهای گاز سوق دهند.

۱- مقدمه

هوای پاک از ابتدایی‌ترین نیازهای انسان برای یک زندگی سالم و ایمن است اگرچه فعالیت‌های متداول اجتماعی-اقتصادی بشر می‌تواند تاثیرات مخربی بر منابع طبیعی و آب و هوای پاک داشته باشد. از آنجایی که انسان اکثر اوقات زندگی خود را در محیط‌های بسته سپری می‌کند نظارت دقیق بر کیفیت هوا بسیار مهم است [۱]. در سبک زندگی پویای کنونی، آسایش همراه با ایمنی از اهمیت بالایی برخوردار است و در همین راستا بشر توانسته است

محیطی خوب هستند. در عین حال معایب نیم‌رسانای اکسید فلزی، مانند گزینش پذیری ضعیف و دمای کاری بالا، همواره توسعه‌ی حسگرهای اکسید فلزی نیم‌رسانا را دچار چالش می‌کند. از آنجایی که پاسخ حسگر به شدت به ریخت ذاتی مواد وابسته است، همه این مواد حسگر گاز اغلب به شکل نانومواد، به صورت صفر بعدی (نانوذره) تک بعدی (نانوالیاف، نانوسیم و نانولوله) و دو بعدی (نانوصفحه و نانولایه) و ساختارهای سه بعدی (گل مانند و مواد متخلخل شبکه‌ای) توسعه یافته‌اند [۶۴].

در دو دهه گذشته برای تحقق و افزایش بسیاری از خواص وابسته به ساختار مواد در کاربردهای مختلف، سنتز قابل کنترل نانوساختارهای اکسید فلزی توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. اکسید قلع، اکسید تیتانیوم، اکسید تنگستن، اکسید کبالت و اکسید روی از متداول‌ترین اکسیدهای فلزی دو جزیی هستند که در ساخت حسگرهای گاز مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷]. از آنجایی که بر اساس گزارش‌های پژوهشی اکسید فلزی سه جزیی $ZnCo_2O_4$ (ZCO) یک نیم‌رسانای نوع p [۸] و عملکرد الکتروشیمیایی بسیار خوب در ابرخازن و باتری‌های لیتیم دارد [۹]، به نظر آمد که این ماده انتخاب مناسبی برای استفاده در ساخت یک حسگر گاز باشد زیرا این اکسید فلزی با مشارکت یون‌های Zn و Co ویژگی‌های مطلوب هر دو اکسید فلزی Co_3O_4 و ZnO که هر دو از مواد مطرح در زمینه حسگری هستند را دارا است [۱۰]. ساختار $ZnCo_2O_4$ اسپینل عادی است به طوری که Zn^{2+} در جایگاه‌های چهار وجهی و Co^{2+} در جایگاه‌های هشت وجهی قرار گرفته‌اند. در ترکیب $ZnCo_2O_4$ انتظار می‌رود با جایگزینی یون Zn به جای یون Co و حضور همزمان هر دو یون واکنش‌های اکسایش-کاهش بیشتری صورت گیرد، در نتیجه باعث افزایش رسانایی و فعالیت الکتروشیمیایی بهتر شود [۱۱]. مجاورت این دو یون در ترکیب مذکور باعث بروز اثر هم‌افزایی شده و با کامپوزیت کردن آن با برخی از ترکیبات فلزی دیگر کارایی این ماده را می‌توان افزایش داد [۱۲]. نتایج این پژوهش نشان خواهد داد که اکسید دو فلزی $ZnCo_2O_4$ با ریخت‌های متنوع ساختاری می‌تواند یکی از مهم‌ترین اجزاء مورد استفاده در ساخت یک حسگر گاز باشد.

ترکیبات آلی فرار (VOCs) ترکیبات شیمیایی کربن‌داری هستند که بعد از ذرات معلق در محیط، بیشترین فراوانی را دارند و با سرعت زیادی تبخیر شده و در محیط انتشار می‌یابند [۳]. مطابق با استاندارد سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا ترکیباتی با فشار بخار بیش‌تر از ۰/۱ میلی‌متر جیوه یک ترکیب آلی فرار محسوب می‌شود [۴]. در یک محیط بسته می‌توان بیش از ۳۰۰ نوع ترکیب آلی فرار شناسایی کرد که بیشتر شامل ترکیبات کربن‌دار آروماتیک و الکل‌ها هستند و به‌طور وسیعی در صنعت، تجهیزات اداری، رنگ‌ها و حشره‌کش‌ها یافت می‌شوند [۵]. از بین ترکیبات آلی فرار استون یک ترکیب بسیار پرکاربرد است. این مایع شفاف، بی‌رنگ و با بوی نافذ است. استون به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک عامل رقیق‌کننده، عامل تمیزکننده و عامل استخراج در آزمایشگاه‌ها استفاده می‌شود. استون همچنین به‌عنوان یک حلال موثر در طیف وسیعی از محصولات صنعتی مانند رنگ‌ها و آگومرها استفاده می‌شود. این ترکیب که یکی از ضروری‌ترین مواد اولیه برای سنتز ترکیبات آلی است، برای تولید رزین‌های اپوکسی، پلی‌متیل متاکریلات و داروسازی استفاده می‌شود. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض استون می‌تواند منجر به فارنژیت، برونشیت و درماتیت شود. بنابراین، تشخیص کمی استون برای سلامتی بسیار مهم است و به‌همین دلیل حسگری که بتواند این گاز را شناسایی و مقدار آن را تعیین کند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

حسگری گاز یک تکنیک موثر برای تشخیص ترکیبات آلی فرار است. طیف بسیار گسترده‌ای از مواد حسگر وجود دارد و تقریباً تمام مواد شناخته شده از جمله اکسیدهای فلزی، پلیمرها، دی-کالکوئیدها و فریت‌ها را می‌توان در طراحی حسگرهای گاز استفاده کرد. با این حال، انتخاب مناسب از این مواد یک کار چالش برانگیز و چند متغیره است. ضمن در نظر گرفتن این وضعیت، تجزیه و تحلیل جامعی از مواد حسگر موجود با توجه به استراتژی‌های طراحی و توسعه آنها که با فناوری ساخت نیم‌رساناهای مدرن سازگار است، از دیگر برنامه‌های تحقیقاتی پژوهشگران است. بهبود حساسیت حسگر گاز و بررسی فرآیند سنجش گاز همواره از کانون‌های تحقیقاتی بوده است. در این راستا، نیم‌رسانای اکسید فلزی (MOS) پرکاربردترین مواد برای حسگرهای گاز هستند که دارای چندین مزیت آشکار از جمله حساسیت بالا، سرعت پاسخ بالا، سرعت بازیابی سریع و پایداری

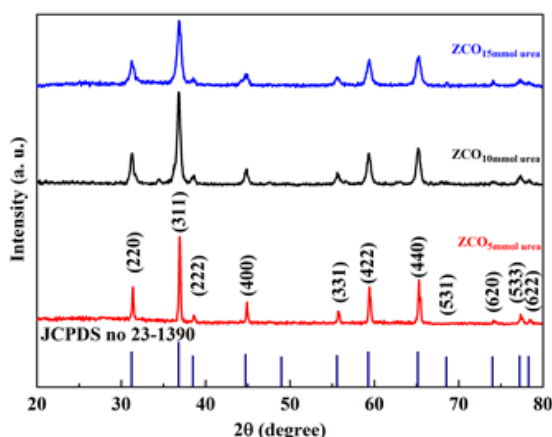
۲- بخش تجربی

۲-۱ سنتز $ZnCo_2O_4$

به $Zn(NO_2)_3 \cdot 6H_2O$ 1mmol و $Co(NO_2)_3 \cdot 6H_2O$ 2mmol در 50 ml آب یونزدایی شده افزوده و به مدت یک ساعت به وسیله همزن مغناطیسی، همزده شد. سپس، 5 mmol اوره به NH_4F 2/7 mmol به مخلوط افزوده و به مدت یک ساعت همزده شد و به درون اتوکلاو 50 ml ریخته و به مدت پنج ساعت درون آن با دمای 180 درجه قرار داده شد و پس از آن اتوکلاو به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شد. فرآورده نهایی به دست آمده چندین بار با آب یونزدایی شده و اتانول و به کمک سانتیفریوژ شستشو داده شد و در پایان به مدت 12 ساعت درون آن با دمای 80 درجه خشک شد. فرآورده نهایی به مدت چهار ساعت در کوره تحت دمای 450 °C با آهنگ 2 °C/min بازپخت شد. به منظور تولید $ZnCo_2O_4$ با ریخت‌های مختلف، در تهیه نمونه‌ها از درصدهای مختلف 5، 10 و 15 میلی‌مول اوره استفاده شد.

۲-۲ الگوی پراش پرتو ایکس

به منظور اطمینان از تشکیل ساختار $ZnCo_2O_4$ ، همه نمونه‌ها توسط پرتونگاری X مورد آنالیز قرار گرفتند. شکل 1، الگوهای پراش پرتو ایکس هر سه نمونه $ZnCo_2O_4$ با درصدهای متفاوت اوره را نشان می‌دهد. ساختار هر سه نمونه در توافق با کارت استاندارد ارائه شده برای $ZnCo_2O_4$ (JCPDS 23-1390) است. این ساختار از نوع اسپینل و بدون فاز ثانویه اکسید روی است که تأییدی بر درجه خلوص بالای محصولات سنتز شده است. وجود قله‌هایی در زوایای 2θ برابر 31.2°، 36.7°، 38.3°، 44.6°، 55.4°، 59.2°، 65.1° و 77.3° با صفحات (311)، (222)، (400)، (331)، (422)، (531)، (620)، (533) و (622) مطابقت دارد [13].

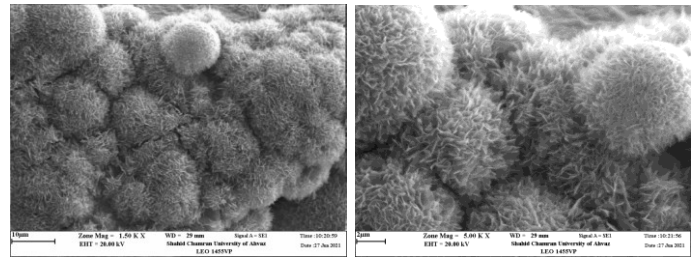
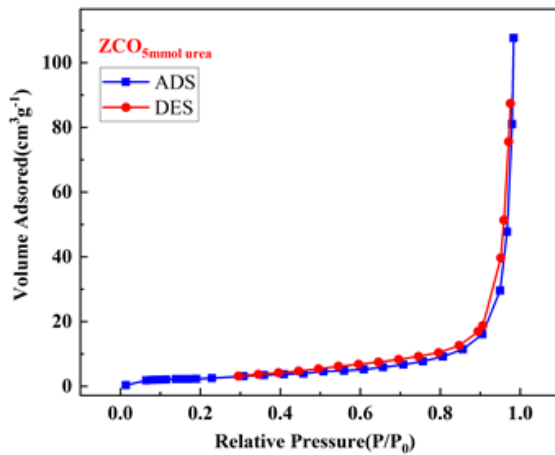


شکل 1: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده با غلظت‌های متفاوت اوره $ZnCo_2O_4$ با 5، 10 و 15 میلی‌مول اوره.

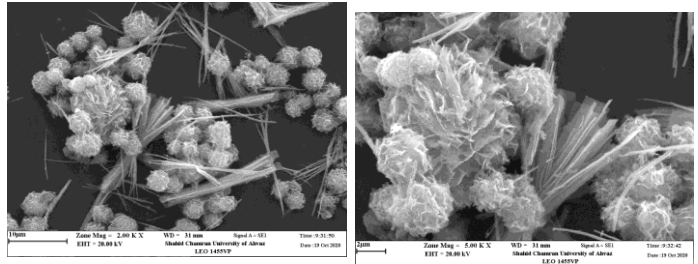
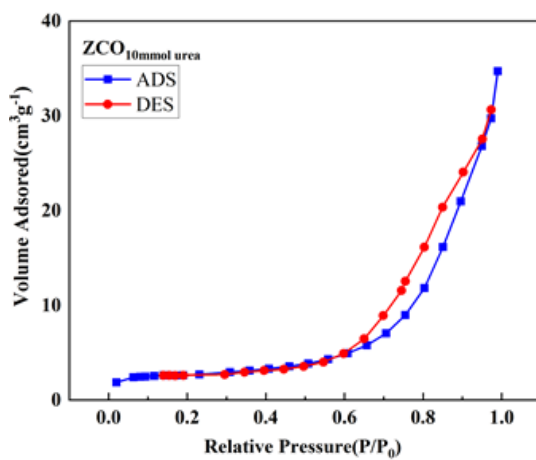
۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل 2، تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در دمای 180 °C آن و شرایط بازپخت یکسان با درصدهای متفاوت اوره در دو بزرگ‌نمایی متفاوت را نشان می‌دهد. محصول سنتز شده با 15 mmol اوره، میکروگل‌های قاصدک شکلی را نشان می‌دهد که از مجموع نانوصفحات متراکم تشکیل شده، با کاهش مقدار اوره به 10 mmol تشکیل دو ریخت متفاوت و مخلوط میکروگل-های میله‌ای و قاصدکی از $ZnCo_2O_4$ مشاهده می‌شود و در نهایت با استفاده از 5 mmol میکروگل‌های قاصدک شکل به طور کامل ناپدید شده‌اند و ریخت کامل یکنواختی از میکروگل‌های میله‌ای تشکیل می‌شده است. در طول واکنش، مولکول اوره به مولکول‌های CO_2 و NH_3 تجزیه می‌شود و مولکول‌های NH_3 با آب واکنش داده و یون‌های NH_4^+ و OH^- تولید می‌کند. در نتیجه اوره به عنوان یک عامل قلیایی ضعیف در هسته‌بندی سنتز عمل می‌کند. با افزایش میزان اوره قلیابیت محلول افزایش می‌یابد و محلول به حالت اشباع رسیده و میکروکره‌های انباشته $ZnCo_2O_4$ تشکیل می‌شوند [14].

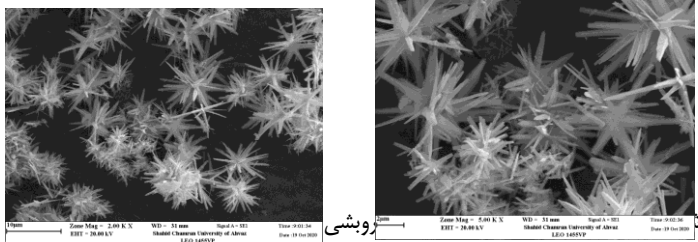
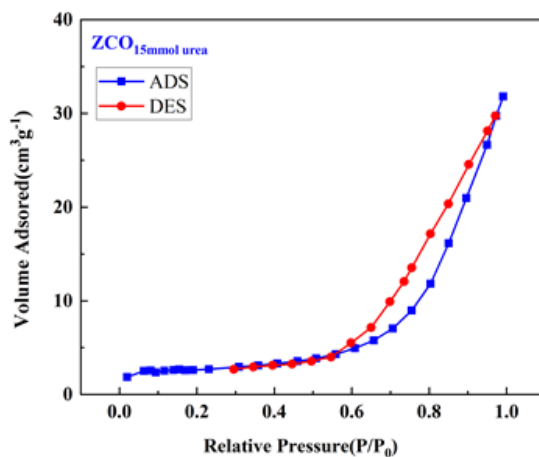
الف



ب



ج



شکل ۳: محنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب نانوساختارهای تولید شده با غلظت-های متفاوت اوره ZCO_{5mmol} urea (الف)، ZCO_{10mmol} urea (ب) و ZCO_{15mmol} urea (ج)

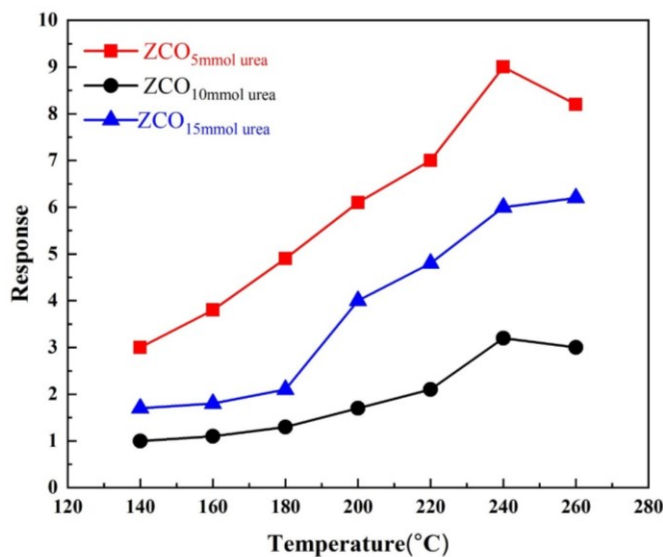
۲-۴ منحنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب

به منظور تعیین سطح ویژه یا سطح تماس موثر نانوساختارهای سنتز شده و تاثیر آن بر کارایی فرآیند حسگری، نمونه‌ها توسط آنالیز BET مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۳ منحنی‌های هم-دمای جذب و واجذب N_2 را برای هر سه نمونه سنتز شده نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که منحنی‌های هم‌دمای برای هر سه نمونه از نوع IV است که مشخصه‌ی منحنی‌های هم‌دمای متعارف برای مواد مزومتخلخل است [۱۵]. تصاویر به‌وضوح نشان می‌دهد سطح تماس موثر برای نمونه ZCO_{5mmol} urea به مراتب بیشتر از دو نمونه دیگر است.

۲-۵ مشخصه‌یابی حسگری گاز

برای تهیه حسگرهای گاز مورد آزمایش مقدار معینی از نانوساختارهای تهیه شده به‌طور یکنواخت در ۲ میلی‌لیتر اتانول پراکنده شدند. محلول به‌دست آمده با روش قطره‌چکانی بر روی

شکل ۳: محنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب نانوساختارهای تولید شده با غلظت-های متفاوت اوره ZCO_{5mmol} urea ، ZCO_{10mmol} urea و ZCO_{15mmol} urea



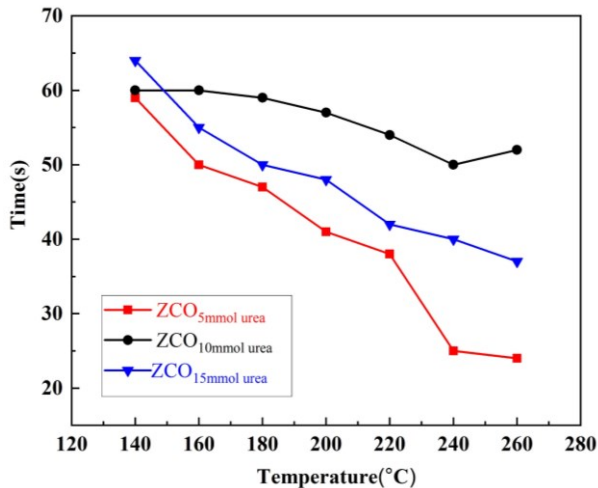
شکل ۴: پاسخ حسگرهای گاز تهیه شده از نانوساختارهای تولید شده با غلظت‌های متفاوت اوره ZCO_{5mmol urea}، ZCO_{10mmol urea} و ZCO_{15mmol urea} به گاز استون با غلظت ۱۰۰ppm در دماهای کار مختلف.

به منظور اطلاع از جزئیات اندازه‌گیری‌های انجام شده، کلیه نمودارهای پاسخ حسگر ZCO_{5mmol urea} به گاز استون با غلظت ۱۰۰ppm در دمای کاری از ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد تا ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد به صورت جداگانه در شکل ۵ آمده است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت با توجه به این که ZCO نیم‌رسانای نوع p است مقاومت الکتریکی آن در مجاورت با هیدروکربن‌های آلی نسبت به حالت پایه افزایش می‌یابد در صورتی که برای مواد نیم‌رسانای نوع n این اتفاق برعکس رخ می‌دهد [۱۸]. نمودارهای شکل ۵ نشان می‌دهند که پاسخ این حسگر گاز به استون، الگوی "افزایش-حداکثر-کاهش" را با افزایش دما نشان داد. این پدیده را می‌توان به این صورت توضیح داد که هنگام بالا رفتن دما، مولکول‌های استون می‌توانند انرژی گرمایی کافی برای غلبه بر سد انرژی و در نتیجه واکنش شیمیایی سطحی با گونه‌های اکسیژن جذب شده از سطح حسگر را به دست آورند. افزایش بیش از حد دما باعث می‌شود که مولکول‌های گاز هدف پیش از واکنش با گونه‌های اکسیژن، سطح حسگر را ترک کنند و دنبال آن میزان پاسخ حسگر کاهش یابد. دمای کار بهینه حسگر، بین این دو دما قرار می‌گیرد [۱۹].

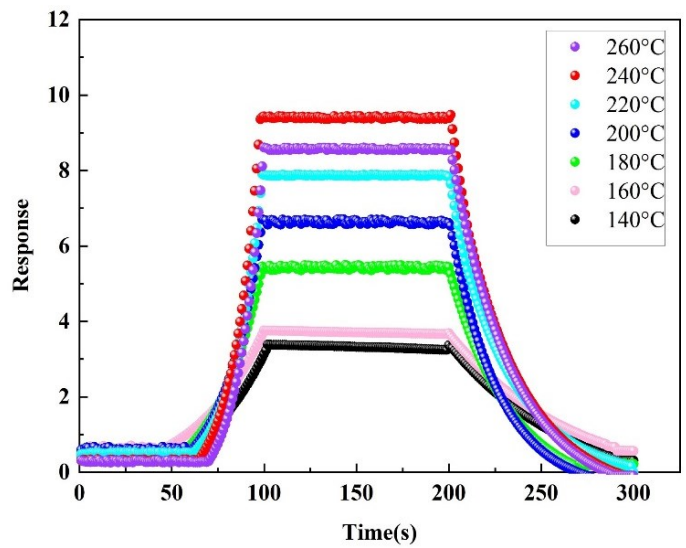
بستری از شیشه با الکترودی از جنس طلا لایه‌نشانی شد. جهت خروج هیدروکربن‌های استفاده شده در فرآیند ساخت حسگر و همچنین از بین رفتن ریزترک‌ها، یک‌دست شدن لایه و چسبیدن بهتر آن به زیر لایه، حسگر تهیه شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد.

برای انجام آزمایش حسگری از دستگاه نانوشتات ساخت ایران استفاده شد. برای این منظور حسگر تهیه شده درون دستگاه قرار داده شد و پس از رسیدن به دمای تنظیم شده و پایدار شدن مقاومت پایه که توسط یک مولتی‌متر دیجیتال خوانش می‌شد، گاز مورد نظر به درون محفظه دستگاه تزریق شده و مقاومت آن نسبت به زمان ثبت می‌شد. در این مطالعه حسگرهای تهیه شده از هر سه نمونه ZCO_{5mmol urea}، ZCO_{10mmol urea} و ZCO_{15mmol urea} رفتار نیم‌رسانای نوع p داشته و پاسخ حسگر از رابطه $S_R = R_g/R_a$ محاسبه شد [۱۶] در آن R_a و R_g به ترتیب مقاومت‌های حسگر در مجاورت گاز و هوا (مقاومت حالت پایه) است. زمان صرف شده توسط حسگر برای رسیدن به ۹۰٪ زمان تغییر مقاومت کل در مراحل جذب و دفع به ترتیب به عنوان زمان‌های پاسخ و بازیابی تعریف می‌شوند [۱۷].

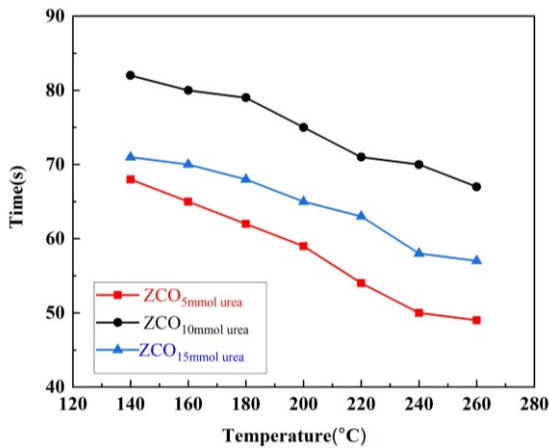
دمای بهینه کاری یک ویژگی عملکردی مهم حسگر نیم‌رسانای مقاومی است که برای به دست آوردن این دما حسگرهای تهیه شده در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۵ نمودار پاسخ هر سه حسگر به ۱۰۰ppm استون در دمای کاری از ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد تا ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. دمای مناسب کار و مقدار پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه ZCO_{5mmol urea} به بالاترین پاسخ خود یعنی ۹/۵ در ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد رسید. بنابراین، حسگر مبتنی بر ZCO_{5mmol urea} با دمای کار بهینه ۲۴۰ برای تشخیص استون به عنوان بهترین حسگر از میان نمونه‌های ساخته شده انتخاب شد.



شکل ۶: زمان پاسخ حسگرهای گاز $ZCO_{5mmol\ urea}$ ، $ZCO_{10mmol\ urea}$ و $ZCO_{15mmol\ urea}$ به گاز استون با غلظت ۱۰۰ ppm در دماهای کار مختلف.



شکل ۵: پاسخ حسگر گاز $ZCO_{5mmol\ urea}$ به گاز استون با غلظت ۱۰۰ ppm در دماهای کار مختلف.

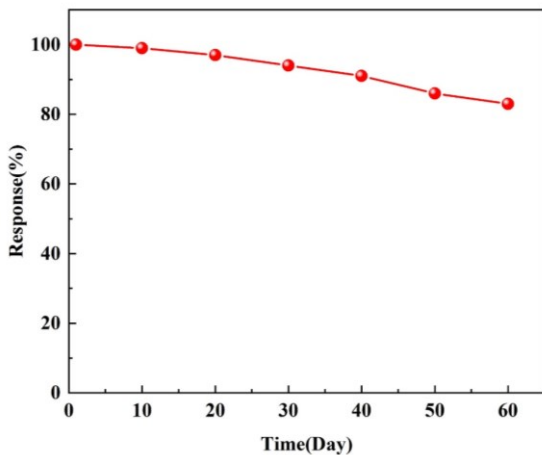


شکل ۷: زمان بازیابی حسگرهای گاز $ZCO_{5mmol\ urea}$ ، $ZCO_{10mmol\ urea}$ و $ZCO_{15mmol\ urea}$ در دماهای مختلف برای گاز استون با غلظت ۱۰۰ ppm.

به منظور آگاهی از عملکرد حسگر بهینه ($ZCO_{5mmol\ urea}$) در سایر غلظت‌های گاز استون، آزمون حسگری برای غلظت‌های ۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ ppm و ۱۰۰۰ ppm در دمای کار بهینه ($240^{\circ}C$) انجام شد. شکل ۸، نمودارهای پاسخ حسگر نسبت به زمان را در غلظت‌های متفاوت گاز استون نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت استون، پاسخ حسگر $ZCO_{5mmol\ urea}$ افزایش می‌یابد و کماکان به حالت اشباع نرسیده است. این نتیجه تاییدی بر توانمندی این حسگر در تعیین کمی و کیفی گاز استون تا غلظت ۵۰۰ ppm است.

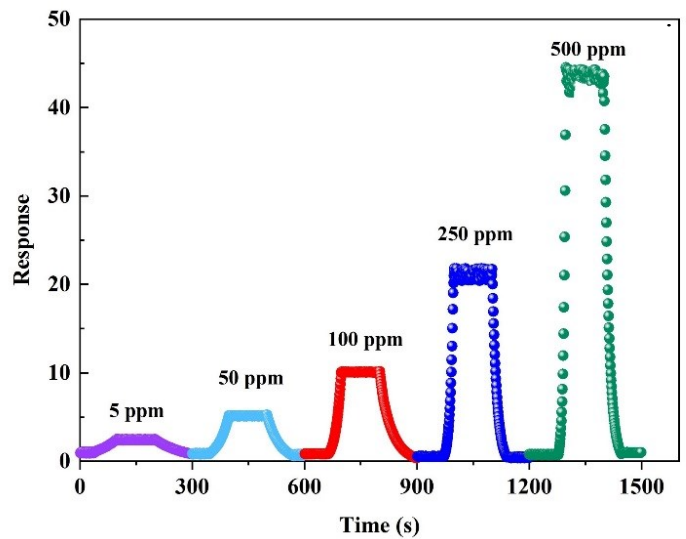
سرعت عملکرد یا زمان پاسخ سریع، یکی از مشخصه‌های مهم یک حسگر است. شکل ۶ نمودار تغییرات زمان پاسخ و شکل ۷ تغییرات زمان بازیابی حسگرهای گاز $ZCO_{5mmol\ urea}$ ، $ZCO_{10mmol\ urea}$ و $ZCO_{15mmol\ urea}$ نسبت به دمای کار آنها برای حسگری گاز استون با غلظت ۱۰۰ ppm را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی رفتاری حسگرهای نیم‌رسانا، همان‌گونه که انتظار می‌رود با افزایش دما، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگرها کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده از میزان پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی مرتبط با حسگرهای تولید شده، نمونه $ZCO_{5mmol\ urea}$ با پاسخ ۹٫۵، زمان پاسخ ۲۵ ثانیه و زمان بازیافت ۴۹ ثانیه در دمای کار $240^{\circ}C$ بهترین عملکرد را برای حسگری گاز استون با غلظت ۱۰۰ ppm از خود نشان می‌دهد.

مشاهده می‌شود، پس از گذشت ۲۰ روز میزان پاسخ حسگر افت ناچیزی نسبت به پاسخ اولیه داشته است و پس از ۶۰ روز میزان پاسخ حسگر به ۸۲ درصد پاسخ اولیه رسیده است. این نتیجه نشان می‌دهد که حسگر پس از چرخه‌های تبادل استون و هوا تقریباً به حالت اولیه خود بازمی‌گردد و از پایداری به نسبت خوبی برخوردار است.

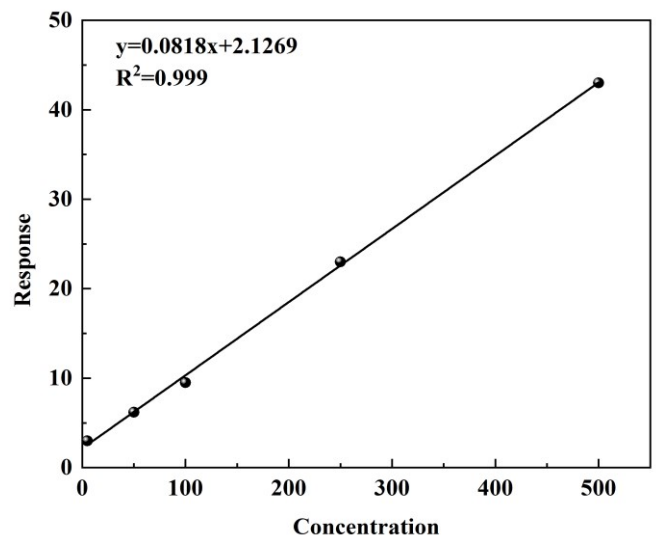


شکل ۱۰: پایداری حسگر گاز ZCO₅mmol urea نسبت به زمان.

گزینش‌پذیری یک پارامتر مهم برای تحقق کاربرد عملی یک حسگر گاز است. به منظور ارزیابی گزینش‌پذیری حسگرهای گاز ساخته شده در این پژوهش (ZCO₅mmol urea، ZCO₁₀mmol urea و ZCO₁₅mmol urea) پاسخ آن‌ها به گازهای اتانول، بنزن، متانول، استون و تولوئن با غلظت 100 ppm در دمای کار ۲۴۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۱ نتایج حاصل از این بررسی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، حسگر ZCO₅mmol urea در مقایسه با حسگرهای ZCO₁₀mmol urea و ZCO₁₅mmol urea، پاسخ بیشتری به گازهای مختلف داشت. واضح است که مقدار پاسخ حسگر ZCO₅mmol urea به استون بسیار بالاتر از سایر گازهای به کار برده شده است که نشان می‌دهد این حسگر گزینش‌پذیری خوبی نسبت به استون دارد. همچنین، پاسخ قابل توجه حسگر ZCO₁₅mmol urea به گاز اتانول و نزدیکی این مقدار به پاسخ این حسگر نسبت به گاز استون، بیانگر این است که این حسگر برای تشخیص گاز استون به‌تنهایی مفید نیست و در نتیجه گزینش‌پذیری خوبی نسبت به این گاز ندارد.



شکل ۸: پاسخ حسگر گاز ZCO₅mmol urea به غلظت‌های مختلف گاز استون در دمای کار ۲۴۰°C.

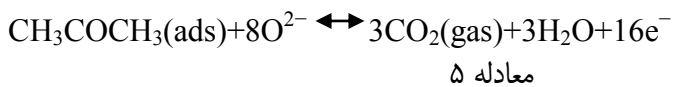
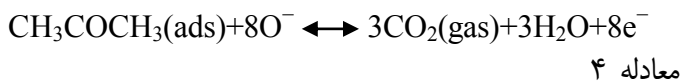
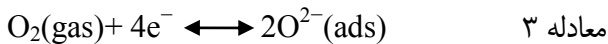
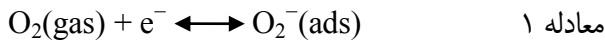


شکل ۹: منحنی تغییرات پاسخ حسگر گاز ZCO₅mmol urea نسبت به غلظت‌های مختلف گاز استون در دمای کار ۲۴۰°C.

شکل ۹، منحنی تغییرات پاسخ حسگر گاز ZCO₅mmol urea نسبت به غلظت‌های مختلف گاز استون در دمای کار ۲۴۰°C را نشان می‌دهد. این تغییرات به صورت خطی با R^2 نزدیک به یک مشاهده می‌شود.

برای بررسی پایداری حسگر گاز بهینه (ZCO₅mmol urea)، عملکرد حسگر در فواصل زمانی ۱۰ روزه با غلظت گاز استون ۱۰۰ ppm و در دمای کار ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد آزمایش شد و نتایج حاصل از آن در نمودار شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌گونه که

شوند، این امر سرعت پاسخ و سرعت بازیابی را تسریع می‌کند [۱۷ و ۲۱].

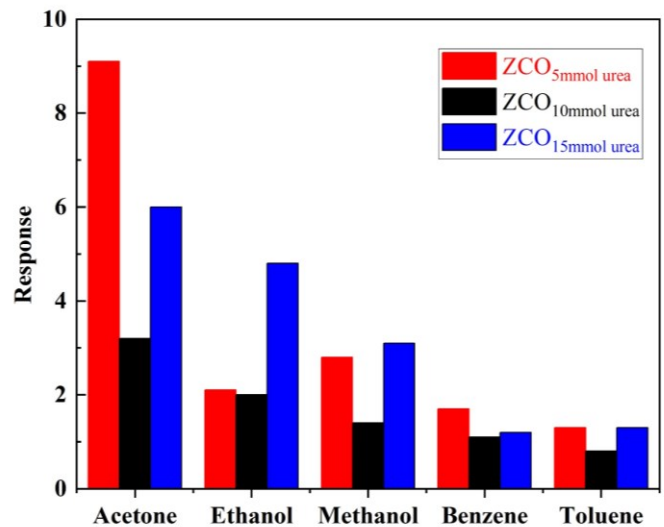


۴- مقایسه با کار دیگران

جدول ۱ مقادیر پارامترهای مهم حسگر بهینه پژوهش حاضر ($ZnCO_2O_4$) با برخی کارهای مشابه صورت گرفته را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با بررسی و مقایسه نتایج می‌توان نتیجه گرفت نتایج پژوهش حاضر نسبت به آن‌چه تاکنون در ساختارهای مشابه با ریخت متفاوت گزارش شده، کارایی قابل مقایسه‌ای نشان می‌دهد.

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوساختارهای $ZnCO_2O_4$ به روش آبی-حرارتی با ریخت‌های گل قاصدکی، میکروگل‌های میله‌ای و مخلوطی از گل قاصدکی-گل میله‌ای به روش آبی-حرارتی سنتز شدند. پس از بررسی ساختاری، ریخت‌شناسی و تعیین سطح تماس مؤثر نمونه‌ها، پارامترهای حسگری گاز هر سه نمونه با ریخت‌های متفاوت برای گازهای استون، اتانول، متانول، بنزن و تولوئن مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که حسگر تهیه شده با نانوساختارهای $ZnCO_2O_4$ که به صورت میکروگل‌های میله‌ای رشد یافته‌اند نسبت به سایر حسگرهای تهیه شده در این پژوهش دارای گزینش‌پذیری بسیار خوب برای گاز استون با دمای کار بهینه 240°C است. این حسگر همچنین بدلیل سطح ویژه بالاتر و ریخت متفاوت (میله‌ای) نسبت به دو حسگر دیگر تهیه شده در این پژوهش با پاسخ ۹/۵، زمان پاسخ ۲۵ ثانیه و زمان بازیابی ۴۹

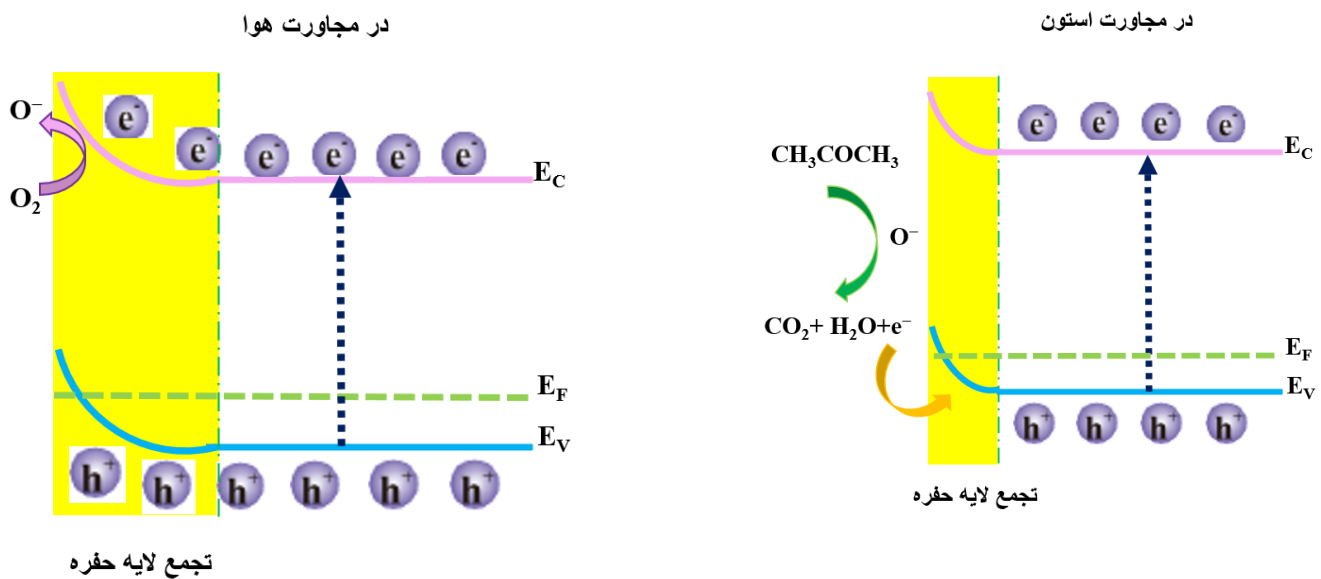


شکل ۱۱: پاسخ حسگرهای گاز $ZnCO_{5\text{mmol urea}}$ ، $ZnCO_{10\text{mmol urea}}$ و $ZnCO_{15\text{mmol urea}}$ به غلظت ۱۰۰ ppm گازهای مختلف در دمای 240°C .

۳- مکانیزم حسگری گاز توسط $ZnCO_2O_4$

هنگامی که $ZnCO_2O_4$ در مجاورت هوا قرار می‌گیرد، مولکول‌های اکسیژن روی سطح آن جذب می‌شوند و الکترون‌ها را از نوار رسانش نیم‌رسانا به دام می‌اندازند و یون‌های اکسیژن مولکولی (O_2^- زیر 150°C ، معادله ۱) یا یون‌های اکسیژن اتمی (O^- و O^{2-} در دمای بین 150°C تا 400°C ، معادلات ۲ و ۳) را تشکیل می‌دهند. حالت‌های سطحی به الکترون‌هایی با انرژی نسبی کم اجازه می‌دهند که از نوار ظرفیت برانگیخته شوند و بنابراین حفره‌های بیشتری در نوار رسانش ایجاد می‌کنند و باعث تشکیل یک لایه حفره می‌شوند [۲۰]. هنگامی که حسگر در معرض گاز استون قرار می‌گیرد، مولکول‌های استون با یون‌های اکسیژن جذب شده واکنش می‌دهند و سپس الکترون‌های جذب شده آزاد می‌شوند (معادلات ۴ و ۵) و به دنبال آن حفره‌های موجود در نوار رسانش $ZnCO_2O_4$ را خنثی می‌کنند و باعث افزایش مقاومت الکتریکی نسبت به حالت می‌شوند این روند تا رسیدن به تعادل دینامیکی ادامه دارد. بنابراین، همانطور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، لایه حفره (ناحیه زرد رنگ) در نزدیکی سطح نازک می‌شود. وجود جایگاه‌های متعدد و مکان‌های واکنش بزرگ میکروگل‌های میله‌ای شکل، دسترسی بالایی به مولکول‌های گاز ارائه می‌دهد که افزون بر افزایش پاسخ حسگر باعث می‌شود مولکول‌های گاز با سرعت بیشتری در سطح ماده حسگر پخش

ثانیه برای گاز استون با غلظت ۱۰۰ ppm در دمای کار ۲۴۰°C کارایی بیشتری را از خود نشان داد.



شکل ۱۲: سازوکار عملکرد حسگر گاز نیم‌رسانای ZCO در مجاورت هوا و گاز استون

جدول ۱: مقایسه پارامترهای حسگر ZnCO₂O₄ با برخی کارهای مشابه گزارش شده در سال‌های اخیر.

مرجع	بازیافت (sec)	زمان پاسخ (sec)	دمای عملکرد (°C)	ضریب پاسخ	غلظت (ppm)	گاز مورد آنالیز	ریخت/ساختار
[۲۲]	۳۰	۱۰	۴۰۰	۱۰	۵۰۰	متانول	ZnCo ₂ O ₄ /شش‌گوشی
[۲۳]	گزارش نشده	۹	۱۸۰	۷,۴	۱۰۰	فرمالدهید	ZnCo ₂ O ₄ /کلم شکل
[۲۴]	۷۰	۴۰	۲۵۰	۱	۵	فرمالدهید	ZnCo ₂ O ₄ /نانوسیم
[۲۵]	۲۰	۲۰	۳۰۰	۶	۲۰۰	اتانول	ZnCo ₂ O ₄ /لایه نازک
[۲۶]	۸۵	۷۵	۳۵۰	≤ ۱,۹	۲۰-۶۰	ال پی جی	ZnCo ₂ O ₄ /اسپینل
پژوهش حاضر	۴۹	۲۵	۲۴۰	۹,۵	۱۰۰	استون	ZnCo ₂ O ₄ /گل میله‌ای

۶- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه شهید چمران اهواز تشکر و قدردانی می‌کنند.

ACS applied materials & interfaces. 2013 Oct 23;5(20):10011-7.

[10] Li L, Xie Z, Jiang G, Wang Y, Cao B, Yuan C. Efficient laser-induced construction of oxygen-vacancy abundant nano-ZnCo₂O₄/porous reduced graphene oxide hybrids toward exceptional capacitive lithium storage. *Small*. 2020 Aug;16(32):2001526.

[11] Yi TF, Li YM, Wu JZ, Xie Y, Luo S. Hierarchical mesoporous flower-like ZnCo₂O₄@NiO nanoflakes grown on nickel foam as high-performance electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2018 Sep 10;284:128-41.

[12] Nazemi H, Joseph A, Park J, Emadi A. Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review. *Sensors*. 2019 Mar 14;19(6):1285.

[13] Raula M, Biswas M, Mandal TK. Ionic liquid-based solvent-induced shape-tunable small-sized ZnO nanostructures with interesting optical properties and photocatalytic activities. *RSC advances*. 2014;4(10):5055-64.

[14] Sun J, Li S, Han X, Liao F, Zhang Y, Gao L, Chen H, Xu C. Rapid hydrothermal synthesis of snowflake-like ZnCo₂O₄/ZnO mesoporous microstructures with excellent electrochemical performances. *Ceramics International*. 2019 Jun 15;45(9):12243-50.

[15] Le DT, Long ND, Xuan CT, Van Toan N, Hung CM, Van Duy N, Theu LT, Dinh VA, Hoa ND. Porous CoFe₂O₄ nanorods: VOC gas-sensing characteristics and DFT calculation. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2023 Mar 15;379:133286.

[16] Fan J, Yang C, Zhao X, Li D, Xiao F, Wu R, Wang L. Enhanced gas sensing property of Co₃O₄ matrix nanocomposites with halloysite nanotubes toward triethylamine. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023 Mar 1;23:2491-503.

[17] Yamazoe N, Shimano K. Fundamentals of semiconductor gas sensors. In *Semiconductor Gas Sensors 2020* Jan 1 (pp. 3-38). Woodhead Publishing.

[18] Shao F, Hoffmann MW, Prades JD, Zamani R, Arbiol J, Morante JR, Varechkina E, Romyantseva M, Gaskov A, Giebelhaus I, Fischer T. Heterostructured p-CuO (nanoparticle)/n-SnO₂ (nanowire) devices for selective H₂S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013 May 1;181:130-5.

[1] Malik R, Tomer VK, Mishra YK, Lin L. Functional gas sensing nanomaterials: A panoramic view. *Applied Physics Reviews*. 2020 Jun 1;7(2).

[2] Ter-Zakaryan A, Zhukov AD. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. In *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials 2021* (pp. 349-377).

[3] Wang L, Cheng Y, Gopalan S, Luo F, Amreen K, Singh RK, Goel S, Lin Z, Naidu R. Review and Perspective: Gas Separation and Discrimination Technologies for Current Gas Sensors in Environmental Applications. *ACS sensors*. 2023 Apr 19;8(4):1373-90.

[4] Jafari N, Zeinali S, Shadmehr J. Room temperature resistive gas sensor based on ZIF-8/MWCNT/AgNPs nanocomposite for VOCs detection. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019 Jul 1;30:12339-50.

[5] Dong C, Liu X, Guan H, Chen G, Xiao X, Djerdj I, Wang Y. Combustion synthesized hierarchically porous WO₃ for selective acetone sensing. *Materials Chemistry and Physics*. 2016 Dec 1;184:155-61.

[6] Bhati VS, Kumar M, Banerjee R. Gas sensing performance of 2D nanomaterials/metal oxide nanocomposites: A review. *Journal of Materials Chemistry C*. 2021;9(28):8776-808.

[7] Kim JH, Jeong HM, Na CW, Yoon JW, Abdel-Hady F, Wazzan AA, Lee JH. Highly selective and sensitive xylene sensors using Cr₂O₃-ZnCr₂O₄ hetero-nanostructures prepared by galvanic replacement. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016 Nov 1;235:498-506.

[8] Reddy GR, Dillip GR, Sreekanth TV, Rajavaram R, Raju BD, Nagajyothi PC, Shim J. Mechanistic investigation of defect-engineered, non-stoichiometric, and Morphology-regulated hierarchical rhombus-/spindle-/peanut-like ZnCo₂O₄ microstructures and their applications toward high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2020 Nov 1;529:147123.

[9] Liu B, Liu B, Wang Q, Wang X, Xiang Q, Chen D, Shen G. New energy storage option: toward ZnCo₂O₄ nanorods/nickel foam architectures for high-performance supercapacitors.

- [19] Qin Q, Li Y, Bu W, Meng L, Chuai X, Zhou Z, Hu C. Self-template-derived $ZnCo_2O_4$ porous microspheres decorated by Ag nanoparticles and their selective detection of formaldehyde. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2021;8(3):811-20.
- [20] Ochoa-Muñoz YH, Mejía de Gutiérrez R, Rodríguez-Páez JE. Metal Oxide Gas Sensors to Study Acetone Detection Considering Their Potential in the Diagnosis of Diabetes: A Review. *Molecules*. 2023 Jan 24;28(3):1150.
- [21] Xiong Y, Zhu Z, Ding D, Lu W, Xue Q. Multi-shelled $ZnCo_2O_4$ yolk-shell spheres for high-performance acetone gas sensor. *Applied Surface Science*. 2018 Jun 15;443:114-21.
- [22] Yin Z, Sun Z, Wu J, Liu R, Zhang S, Qian Y, Min Y. Facile synthesis of hexagonal single-crystalline $ZnCo_2O_4$ nanosheet arrays assembled by mesoporous nanosheets as electrodes for high-performance electrochemical capacitors and gas sensors. *Applied Surface Science*. 2018 Nov 1;457:1103-9.
- [23] Zhou T, Sui N, Zhang R, Zhang T. Cabbage-shaped zinc-cobalt oxide ($ZnCo_2O_4$) sensing materials: Effects of zinc ion substitution and enhanced formaldehyde sensing properties. *Journal of colloid and interface science*. 2019 Mar 1;537:520-7.
- [24] Long H, Harley-Trochimczyk A, Cheng S, Hu H, Chi WS, Rao A, Carraro C, Shi T, Tang Z, Maboudian R. Nanowire-assembled hierarchical $ZnCo_2O_4$ microstructure integrated with a low-power microheater for highly sensitive formaldehyde detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016 Nov 23;8(46):31764-71.
- [25] Bangale SV. Nanostructured $ZnCo_2O_4$ Thick Film As An Ethanol Sensor. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*. 2017 Dec 27;7(1):178-95.
- [26] Vijayanand S, Joy PA, Potdar HS, Patil D, Patil P. Nanostructured spinel $ZnCo_2O_4$ for the detection of LPG. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011 Feb 20;152(1):121-9.



Synthesis and characterization of $ZnCo_2O_4$ nanostructures and investigation of their morphologies effect on gas sensing performance

M. Ebrahimifar¹ and I. Kazeminezhad^{1,2,*}

¹ Physics Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

² Center for Research on Laser and Plasma, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract: In the present work, $ZnCo_2O_4$ nanostructures were successfully synthesized using hydrothermal method. In order to investigate the morphology of the nanostructures on their gas sensing performance, we used three different concentrations of urea (5, 10, 15 mmol) in growth process which caused three different morphologies of $ZnCo_2O_4$. The structure and morphology of the products were respectively analyzed by XRD and SEM. To study the gas sensing parameters, the nanostructures were dispersed in ethanol and then settled on a gold coated glass electrode. The results showed that the sensor including $ZnCo_2O_4$ nanostructure grown under 5 mmol urea has 9.5 response, 25 seconds response time, and 49 seconds recovery time for 100 ppm acetone gas at 240 °C work temperature. In addition, we observed that this sensor has a good selectivity for acetone gas in compare to ethanol, methanol, benzene, and toluene gases. The high response of $ZnCo_2O_4$ flower shaped nanorod grown under 5 mmol urea could be related to its large specific area and rod morphology.

Keywords: $ZnCo_2O_4$ nanostructure, morphology effect, gas sensing performance, acetone gas.