



نانو و متخلخل‌ها؛ گزینه‌هایی تازه در ساخت حسگرها

احمد رضا صبا

کارشناس ارشد شیمی تجزیه،

معلم شیمی منطقه ۱ تهران

چکیده

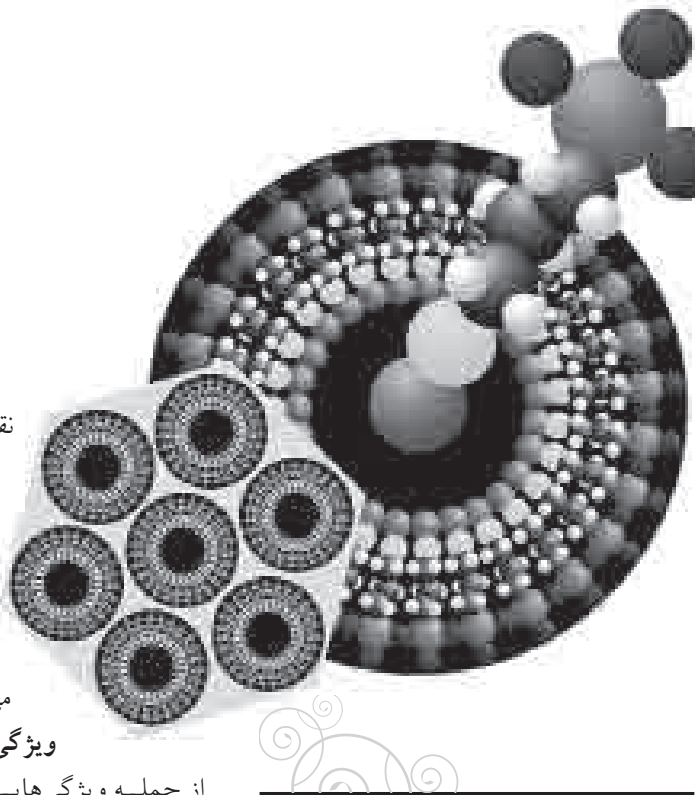
استفاده از حسگرهای شیمیایی جهت بهبود فرآورده‌های صنعتی، بالا بردن استانداردهای زیست محیطی و کاهش هزینه‌های تولید در صنایع شیمیایی گسترشی روزافزون داشته و با وارد شدن فناوری‌های نانو، به‌ویژه استفاده از مواد نانو متخلخل در ساخت حسگرهای یاد شده، ابعاد تازه‌تری یافته است. در این مقاله نخست به خواصی که در ساخت این حسگرها مورد توجه قرار می‌گیرد، اشاره می‌شود و سپس با معرفی مواد نانو متخلخل، چشم‌اندازی در کاربرد این مواد و اثری که در بهبود خواص حسگرهای گازی دارند ارائه خواهد شد.

کلیدواژه‌ها: نانو متخلخل، مزوپروس، نانو حسگر گازی، نانو متخلخل سرامیکی.

آغاز سخن

می‌شود که با یک فاز گزینشی شیمیایی - جهت انجام شناسایی - جفت شده است. مبدل، تبدیل اطلاعات غیرالکتریکی به الکتریکی و عکس آن را به عهده دارد. مانند دیودهای نوری، تکثیرکننده‌های نوری، ولت‌سنج‌ها و هدایت‌سنج‌ها. [۱]
در ساختار یک حسگر، ماده‌ی نانو متخلخل

واژه‌ی حسگر در شیمی تجزیه برای وسایلی به‌کار می‌رود که گونه‌ی شیمیایی ویژه‌ای را مورد بررسی پیوسته قرار می‌دهند مانند الکترودهای شیشه‌ای و الکترودهای یون گزین که در آزمایشگاه‌های گوناگون کاربرد دارند.
هر حسگر به‌طور معمول یک مبدل را شامل



* مزوپروس که اندازه‌ی منفذها در آن‌ها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر است.
* ماکروپروس که منفذهایی بزرگ‌تر از ۵۰nm دارند.

این مواد از خواص ویژه‌ای برخوردارند که هنگام ساخت آن‌ها، می‌توان این خواص را تا اندازه‌ای تنظیم کرد. برای نمونه، سطح ویژه‌ی بسیار زیاد مواد یاد شده نسبت به مواد غیرمتخلخل باعث افزایش قدرت جذب سطحی در آن‌ها می‌شود.

جهت ساخت حسگرها بیش‌تر از مواد مزوپروس بهره می‌گیرند. در این دسته از نانومتخلخل‌ها تنظیم متغیرهای مربوط به منفذها، برای تهیه‌ی حسگرها بهتر از انواع دیگر این مواد انجام می‌گیرد. با کنترل متغیرها در هنگام ساخت حسگرها می‌توان به ضریب تخلخل، اندازه و شکل منفذ و چگونگی توزیع منفذها به گونه‌ای مناسب‌تر دست یافت و به این ترتیب خواص حسگری، بویژه گزینش‌پذیری را در برابر گونه‌های شیمیایی بهبود بخشید.

شکل منفذها (به صورت استوانه، کره و...) و چگونگی توزیع آن‌ها بر خواص حسگر اثر می‌گذارد. از سوی دیگر ایجاد گروه‌های عاملی در مواد نانومتخلخل در هنگام ساخت حسگر یا پس از آن نقش مهمی در گزینش‌پذیری حسگر خواهد داشت. مواد نانومتخلخل به انواع فلزی، سرامیکی، بسپاری و با پایه‌ی کربنی تقسیم می‌شوند و هر یک خواص ویژه‌ی خود دارند که از این میان، نانومتخلخل‌های سرامیکی به خاطر پایداری در برابر شرایط دشوار، ارزان بودن، تهیه‌ی آسان‌تر و خواص مکانیکی مناسب، در ساخت حسگرهای گازی بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته‌اند.

هم‌اکنون حسگرهایی از جنس SiO_2 ، SnO_2 ، TiO_2 ، Al_2O_3 و ZrO_2 کاربردهای گوناگونی در صنعت و فناوری‌های روز دارند.

نقش فاز گزینشی شیمیایی را به عهده دارد. پیش از بررسی این نقش نخست خواص یک حسگر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

ویژگی حسگرها

از جمله ویژگی‌هایی که برای محیط‌ها، شرایط اندازه‌گیری و کاربردهای گوناگون در طراحی حسگرها مورد توجه قرار می‌گیرد می‌توان این موارد را برشمرد:

- حساسیت
- حد تشخیص
- دامنه‌ی اندازه‌گیری
- صحت
- زمان پاسخ‌گویی
- گزینش‌پذیری
- زمان بازیافت
- پایداری و طول عمر
- اقتصادی و به صرفه بودن
- کارایی در شرایط دمایی و محیطی دشوار
- کوچک و قابل حمل بودن
- سازگار بودن با اجزای الکتریکی مبدل.
- با تنظیم زمان‌های پاسخ‌گویی و بازیافت حسگر می‌توان تکرار اندازه‌گیری‌ها، پیوستگی پاسخ‌ها و برگشت‌پذیری حسگر را به حد دلخواه و مناسب رساند.

نانو متخلخل‌ها، فازهای گزینشی شیمیایی

این دسته از مواد نانو دارای منفذهایی در ابعاد نانومتری، حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومترند و به سه گروه تقسیم می‌شوند که عبارتند از:
* میکروپروس که منفذهایی کوچک‌تر از ۲nm دارند.

با کنترل متغیرها در هنگام ساخت حسگرها می‌توان به ضریب تخلخل، اندازه و شکل منفذ و چگونگی توزیع منفذها به گونه‌ای مناسب‌تر دست یافت و به این ترتیب خواص حسگری، بویژه گزینش‌پذیری را در برابر گونه‌های شیمیایی بهبود بخشید

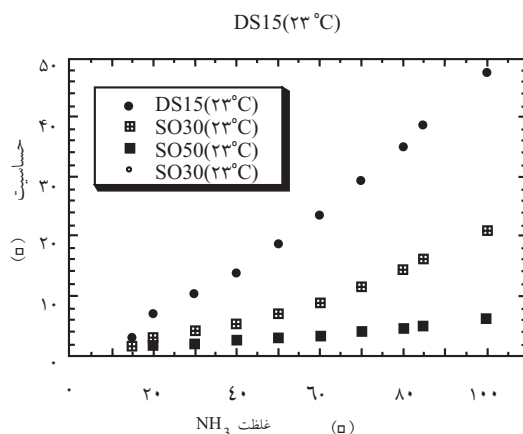
تغییر خواص هنگام شناسایی نمونه

خواص فیزیکی یک ماده‌ی نانومتخلخل با تغییر مقدار نمونه‌ی مورد اندازه‌گیری در دو مرحله تغییر می‌کند. مرحله‌ی نخست هنگامی است که جذب سطحی گازهای مورد اندازه‌گیری، بر جایگاه‌های جذب موجود در سطح نانومتخلخل روی می‌دهد. مرحله‌ی بعد مرحله‌ای است که در نتیجه‌ی جذب سطحی، تغییراتی در خواص رسانایی الکتریکی، مقاومت ظاهری، ضریب دی‌الکتریک، ضریب شکست، جذب، نشر و... ایجاد می‌شود و مقدار این تغییرات به مقدار گاز جذب شده بستگی دارد. از این‌رو، تغییر در این خواص فیزیکی می‌تواند برحسب غلظت گاز جذب شده مورد درجه‌بندی قرار گیرد و برای تعیین غلظت یک نمونه گاز در محیطی معین استفاده شود.

تغییر ضریب دی‌الکتریک و مقاومت ظاهری

هنگامی که مولکول‌های قطبی در سطح نانو متخلخل‌ها جذب می‌شوند یا در آن‌ها نفوذ می‌کنند نه تنها رسانایی الکتریکی ماده‌ی جاذب را تغییر می‌دهند بلکه هنگام اعمال میدان الکتریکی، در پی جهت‌گیری‌های خاص خود سبب تغییر ضریب دی‌الکتریک ماده‌ی جاذب می‌شوند. این اثرها منجر به تغییر ظرفیت خازنی می‌شود که در میان صفحه‌های خود ماده‌ی نانومتخلخل‌ها را به عنوان عایق دربردارد. هنگام عبور جریان متناوب، این تغییر ظرفیت خازن به صورت مقاومتی خود را نشان می‌دهد که روی مقاومت ظاهری اندازه‌گیری شده اثر می‌گذارد چنان‌که، مشاهده شده است تغییر مقاومت ظاهری، با مقدار مولکول‌های گاز که در سطح جاذب جذب شده است ارتباط دارد. برای نمونه، در سطح نانومتخلخل Al_2O_3 ، جایگاه‌هایی وجود دارد که مولکول‌های آمونیاک را جذب می‌کنند. چنان‌که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، تغییر

مقاومت ظاهری اندازه‌گیری شده، به غلظت آمونیاک موجود در محیط وابستگی ویژه‌ای دارد.



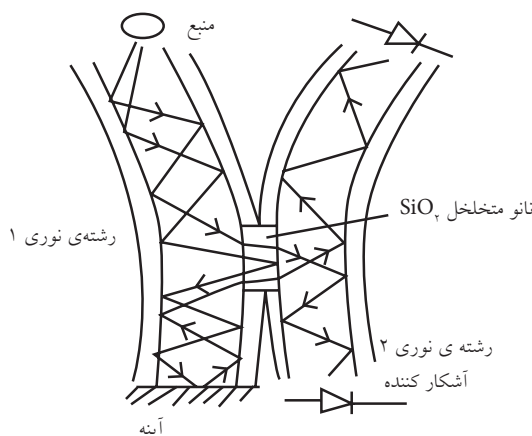
نمودار ۱ نمایش تغییرات نسبی اختلاف در مقاومت ظاهری اندازه‌گیری شده در محیط آرگون که درصد آمونیاک آن در حال تغییر است.

$$\text{درصد حساسیت} = \frac{Z_{Ar} - Z_{NH3}}{Z_{Ar}} \times 100$$

اندازه‌ی حفره‌های نانومتخلخل در هر منحنی با منحنی دیگر تفاوت دارد.

تغییر ضریب شکست

گاه در محیط‌های شفاف که نور را از خود عبور می‌دهند، برای نمونه SiO_2 ، در نتیجه‌ی جذب مولکول‌های قطبی هم‌چون آب و تغییر ضریب



شکل ۱ نمایش دو رشته‌ی نوری متقاطع که در محل اتصال آن‌ها، نانو متخلخلی از جنس SiO_2 نصب شده است. با جذب بخار آب، ضریب شکست تغییر می‌کند در نتیجه، برای دریافت علامت نوری، باید زاویه تغییر یابد.

عوامل مؤثر بر خواص حسگر

متغیرهای گوناگونی در جریان ساخت نانومتخلخل‌های سرامیکی بر چگونگی توزیع منفذها، شکل و اندازه‌ی آن‌ها و اندازه‌ی مواد نانومتخلخل اثر می‌گذارند. تنظیم مناسب این عوامل، افزایش سطح ویژه و در نتیجه افزایش در مقدار جذب و حساسیت حسگر را در پی خواهد داشت. برخی از این متغیرها عبارتند از: مواد اولیه، قالب‌ها، pH محلول سازنده، حلال استفاده شده ...

افزایش گزینش‌پذیری

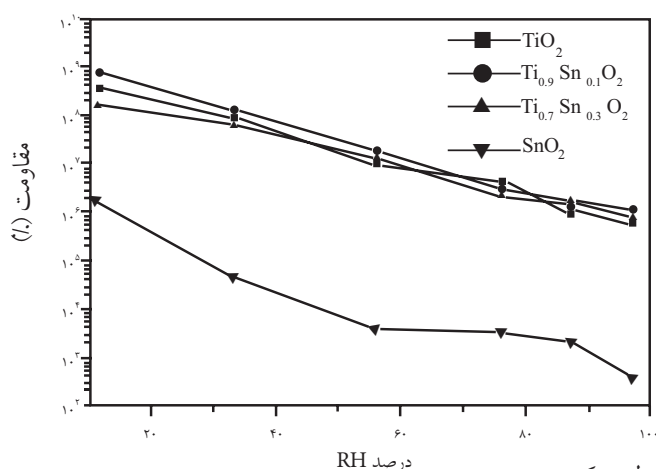
- با استفاده از چند سازه‌های گوناگون مانند SnO_2 ، TiO_2 ، ZrO_2 ، ZnO با نسبت‌های

دی‌الکتریکی محیط، ضریب شکست نور نیز دچار تغییر می‌شود. در این حال، به کمک شکل ۱ می‌توان تفاوت در ضریب شکست را اندازه گرفت و رابطه‌ای میان تغییر ضریب شکست و مقدار مولکول‌های جذب شده به دست آورد.

تغییر رسانایی الکتریکی

مولکول‌های گازها می‌توانند توسط جایگاه‌های روی مواد نیم‌رسانا مانند TiO_2 و SnO_2 جذب شوند. ساختار الکترونی این نیم‌رساناها به گونه‌ای است که پس از جذب مولکول‌ها، رسانایی الکتریکی را افزایش می‌دهند. این، نتیجه‌ی برهم‌کنش میان مولکول‌ها و سطح جاذب است که با تشکیل کمپلکس بین مولکول‌های نمونه‌ی مورد اندازه‌گیری و جایگاه‌های جاذب همراه است و از

اکسایش یا کاهش اتم‌ها در سطح جاذب نتیجه می‌شود. با تشکیل این کمپلکس لایه‌های نازکی از مولکول‌های گاز در سطح ماده‌ی نانومتخلخل ایجاد می‌شود. وجود یون‌هایی هم‌چون NH_4^+ و H_3O^+ در ماده‌ی نانو و واکنش این یونها با نمونه، با کمک به انتقال بار روی سطح می‌تواند بر رسانایی الکتریکی بیفزاید. افزون بر امکان حرکت

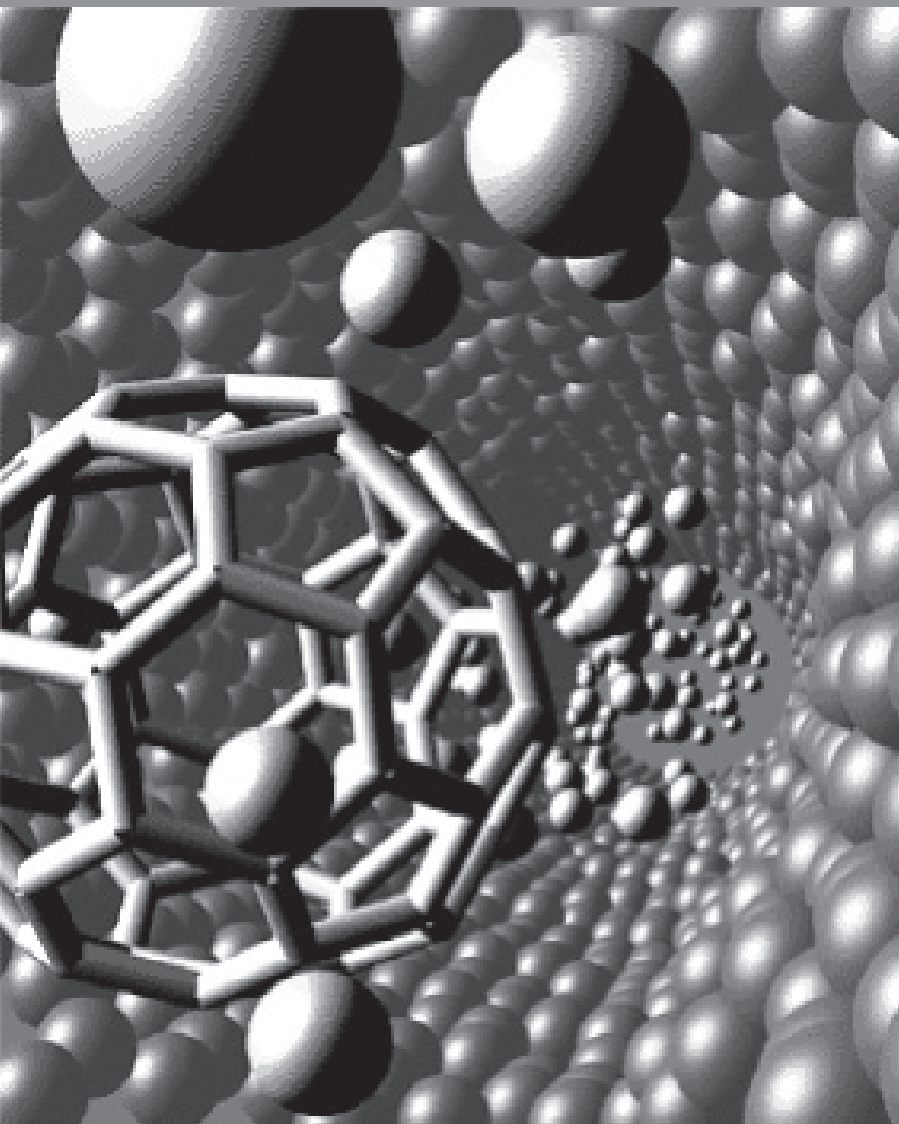


نمودار ۲ نمایش تغییرات مقاومت الکتریکی در سرامیک‌هایی که از نسبت‌های ترکیبی متفاوت TiO_2 و SnO_2 تشکیل شده‌اند. بهترین نتیجه از نسبت ۱:۹ TiO_2 به SnO_2 به دست می‌آید. تغییرات مقاومت به مقدار بخار آب جذب شده بستگی دارد.

متفاوت، تا اندازه‌ای می‌توان نانومتخلخل‌ها را در برابر گونه‌های گازی ویژه، بیش‌تر حساس کرد. - چنان‌چه حسگر در محیط‌هایی ویژه به عنوان ماده‌ی زمینه استفاده شود، به گونه‌ای که در این

نفوذی و سطحی در لایه‌ی نازک الکترولیتی که روی سطح ایجاد شده، سازوکارهایی مانند پرش پروتونی میان مولکول‌های گاز را نیز باید در تغییر این رسانایی مؤثر دانست که از آن به سازوکار گروتوس یاد می‌شود. گاه در توجیه تغییرات با پدیده‌ی تونل‌زنی نیز روبه‌رو می‌شویم. [۴] به هر حال، این کاهش در مقاومت الکتریکی در برابر جریان مستقیم، تابعی از تعداد مولکول‌های گاز جذب شده بر سطح نانومتخلخل است. نمودار ۲ تغییرات مقاومت در اثر رطوبت جذب شده را نشان می‌دهد.

نانومتخلخل‌های سرامیکی به خاطر پایداری در برابر شرایط دشوار، ارزان بودن، تهیه‌ی آسان‌تر و خواص مکانیکی مناسب، در ساخت حسگرهای گازی بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته‌اند



محیطها مولکولی نباشد که در جذب گاز مورد اندازه گیری روی نانومتخلخل مزاحمتی ایجاد کند می توان بر کارایی و حساسیت حسگر افزود.

- به کمک ثابت های تعادل ترمودینامیکی و سینتیک جذب سطحی و اختلاف آن ها در جذب گاز های گوناگون روی سطح نانومتخلخل می توان به ارزیابی مقدار جذب یک گاز مشخص در حضور گاز های دیگر پرداخت و از خواص ترمودینامیکی و سینتیک جهت طراحی و اعمال شرایطی هم چون تنظیم دما و فشار، برای اندازه گیری گاز در حضور گاز های دیگر استفاده کرد.

- با طراحی و توزیع اندازه و شکل منفذها و ضریب تخلخل مناسب برای گاز های گوناگون می توان تغییراتی در گزینش پذیری، حد تشخیص و چگونگی پاسخ دهی نانومتخلخل ایجاد کرد. - عامل دار کردن سطح نانومتخلخل ها یا ایجاد عوامل رنگ ساز تغییراتی در گزینش پذیری و حساسیت حسگر ایجاد می کند.

نتیجه گیری

استفاده از حسگر های شیمیایی جهت اندازه گیری گازها در صنایع گسترش چشم گیر داشته است که این، از خواص ویژه ی مواد نانومتخلخل که در ساخت این حسگرها مورد استفاده قرار می گیرند، ناشی می شود. برخی از برتری های نسبت داده شده به حسگر های گازی نانومتخلخل سرامیکی به این قرارند:

- ارزان بودن
- عملکرد ساده در دستگاه های آشکارساز
- روش تهیه ی آسان
- پایداری در شرایط دشوار محیطی.

1. Grouthuss

1. Skong; Holler; Nieman. "Principles of Instrumental Analysis", fifth ed., 1998.
2. Kim, H. Chem. Soc. 2005, 26, 1881.
3. Gong, D. Sensors, 2002, 291, 110.