

مطالعه کارایی حسگری نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین/ دی اکسید تیتانیوم نسبت به گازهای سمی

سعیده گودرزی^۱، معصومه غلامی^۲، کیخسرو خجیر^۳

۱- گروه فیزیک، واحد چالوس، دانشگاه آزاد اسلامی، چالوس، ایران saeidehgoudarzi911@gmail.com

۲- گروه فیزیک، واحد چالوس، دانشگاه آزاد اسلامی، چالوس، ایران masomeh.gholami1@gmail.com

۳- گروه فیزیک، واحد چالوس، دانشگاه آزاد اسلامی، چالوس، ایران khojier@iauc.ac.ir

خلاصه

پایش آلاینده‌ها و گازهای سمی در فضای اطراف ما، مسئله‌ای حیاتی و قابل تامل می‌باشد. از این رو در دهه‌های گذشته، پژوهشگران با بهره‌گیری از روش‌ها و مواد مختلف به دنبال این مهم هستند. در سال‌های اخیر، تمرکز در این حوزه به سمت مواد پیشرفته جدید، مانند نانوکامپوزیت‌ها سو گرفته است. در همین راستا، این تحقیق به مطالعه کارایی حسگری نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین/ دی اکسید تیتانیوم نسبت به گازهای سمی می‌پردازد.

نمونه‌ها با مقادیر مختلف دی اکسید تیتانیوم، به کمک روش هیدروترمال ساخته و ساختار بلوری و ریخت شناسی سطح آن‌ها با استفاده از پراش پرتو-X (XRD) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت. گازهای دی اکسید نیتروژن (NO_2)، دی اکسید کربن (CO_2)، هیدروژن سولفید (H_2S) و دی اکسید سولفور (SO_2) به عنوان گازهای هدف در این تحقیق استفاده شدند.

نتایج نشان داد که افزایش سهم دی اکسید تیتانیوم در ساختار پلی آنیلین می‌تواند کارایی حسگری آن را نسبت به گازهای ذکر شده، بهبود ببخشد. همچنین نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین/ دی اکسید تیتانیوم حساسیت بیشتری نسبت به گاز NO_2 در مقایسه با سایر گازهای هدف نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی آنیلین/ اکسید تیتانیوم، کارایی حسگری، گازهای سمی.

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، پایش آلاینده‌ها و گازهای سمی در جامعه جهانی به یک دغدغه جدی تبدیل شده است. روش‌ها، ابزارها و مواد گوناگونی در مسیر رسیدن به این هدف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بررسی‌های نشان می‌دهد، که مواد پیشرفته جدید، پتانسیل قابل توجهی برای این هدف دارند. نانو کامپوزیت‌های پلیمری/ معدنی در خط مقدم تحقیقات علم نانو مواد قرار دارند [۱]. پلی آنیلین رسانا، یک نیمه هادی آلی مورد توجه در پلیمرهای مزدوج است که به دلیل ساختارهای متنوع، مکانیسم دوپینگ منحصر به فرد و مقاومت چشمگیر در برابر اکسیداسیون و گرما، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. هنگامی که این ماده با نانومواد TiO_2 ترکیب می‌شود، هدایت الکتریکی و خواص نوری متمایزی را در مقایسه با پلی آنیلین خالص (PANI) از خود نشان می‌دهد [۱،۲] و کاربردهای بالقوه ترکیب فوق، به ویژه در زمینه سنجش گاز و کاربردهای فوتوالکتریک مانند سلول‌های خورشیدی و فوتوالکترو کاتالیزور افزایش می‌یابد [۲-۴].

گروه‌های تحقیقاتی مختلف با استفاده از روش‌های گوناگون ساخت، توسعه دستگاه‌های سنجش نانوکامپوزیت PANI/TiO_2 را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج به دست آمده توسط آنها نشان می‌دهد که ماده مذکور می‌تواند به گازها و

بخارهای مختلف مانند آمونیاک، اکسیژن، اتانول، استون و دیگر گازها حساس باشد [۲،۳ و ۵]. نصیریان و میلانی مقدم توانایی سنجش هیدروژن را توسط نانوکامپوزیت‌های PANI-TiO₂، تحت شرایط مختلف بررسی کردند [۶-۸]. آن‌ها از روش‌های مختلفی مانند پلیمریزاسیون، اکسیداتیو شیمیایی و پوشش‌دهی چرخشی برای تولید نانوکامپوزیت پلی آنیلین استفاده کردند و ویژگی‌های مختلف سنجش نمونه‌ها را مورد بررسی قرار دادند.

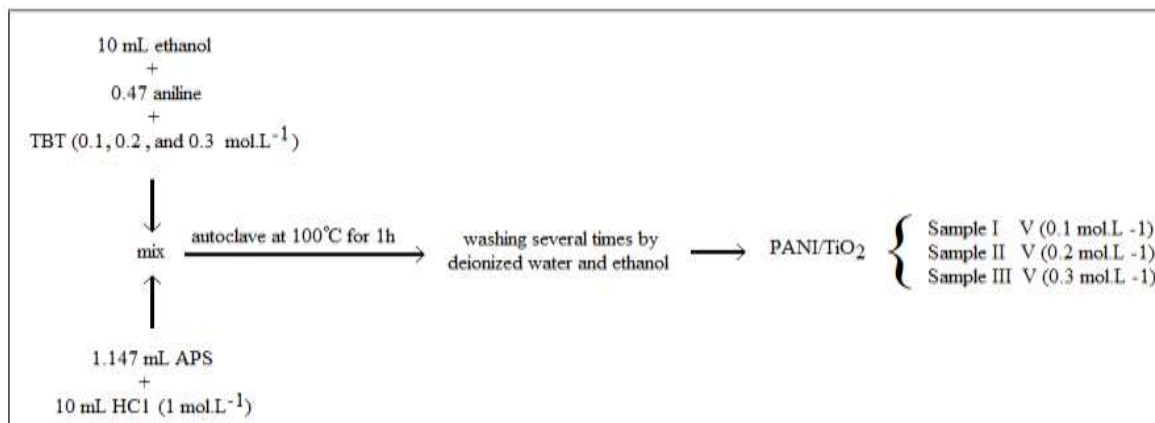
بررسی مقالات مختلف نشان می‌دهد که روش هیدروترمال روش مناسبی برای تولید نانوکامپوزیت‌ها، به‌ویژه PANI/TiO₂ است. بر خلاف دیگر روش‌ها با مراحل متعدد در طی فرایند ساخت، روش هیدروترمال به دلیل مزایای فراوان، از جمله کنترل آسان استوکیومتری واکنش، مقیاس‌پذیری برای برآورده کردن نیازهای صنعتی، هزینه کم، خلوص بالای محصول و نیاز به تجهیزات ساده، یک روش ساخت برجسته محسوب می‌شود [۹]. به این ترتیب، از روش هیدروترمال برای تهیه نانوکامپوزیت‌های PANI/TiO₂ با مقادیر مختلف TiO₂ استفاده شد. پس از آن، حساسیت نمونه‌ها نسبت به گازهای دی اکسید نیتروژن (NO₂)، دی اکسید کربن (CO₂)، سولفید هیدروژن (H₂S) و دی اکسید سولفور (SO₂) مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

مواد پایه مختلفی به شرح ذیل برای تهیه نانوکامپوزیت‌های PANI/TiO₂ با محتوای مختلف TiO₂ استفاده شد. از جمله اتانول مطلق (C₂H₅OH)، پرسولفات آمونیوم ((NH₄)₂S₂O₈)، APS، تترابوتیل تیتانات (C₁₆H₄₀O₄Ti)، آنیلین (C₆H₇N) و اسید هیدروکلریک (HCl) استفاده شد.

نمونه‌های تولید شده از روش هیدروترمال منطبق با طرح‌واره ارائه شده در شکل ۱ ساخته شدند. برای ساخت دستگاه حسگر، از الکترودهای بین انگشتی مسی، با شکاف‌های ۵۰ μm و ضخامت ۵۰ nm بر روی یک زیرلایه شیشه اپوکسی با ابعاد ۲×۲ cm² استفاده شد.

نانوکامپوزیت‌های PANI/TiO₂ با نسبت‌های مختلف TiO₂، در اتانول رقیق شدند تا به یک غلظت خمیری شکل برسند. سپس این خمیر با استفاده از روش پوشش دهی چرخشی بر روی سطوح زیرلایه قرار داده شد. فاز و ساختار بلوری نمونه‌ها توسط پراش اشعه ایکس فیلیپس (پراش سنج چند منظوره CuKα X'pert) با اندازه گام ۰/۰۲ درجه و مدت گام ۱ s مورد بررسی قرار گرفت. ریخت شناسی سطح نمونه‌ها نیز با میکروسکوپ نیروی اتمی مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل (۱) طرح‌واره‌ای از فرآیند آماده سازی نانوکامپوزیت‌های PANI-TiO₂ با مقادیر مختلف محتوای TiO₂.

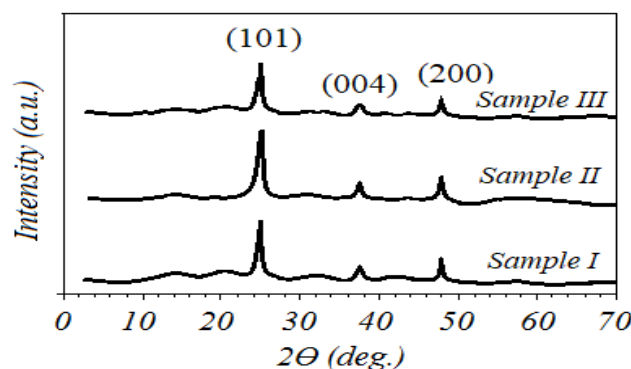
رفتار حسگری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاهی که در کارهای قبل توضیح داده شد، مورد بررسی قرار گرفت [۱۰]. نمونه‌ها در داخل این دستگاه قرار گرفتند و مقاومت الکتریکی آنها در حضور و عدم حضور گاز در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. پاسخ (S) برای گازهای کاهنده و افزایشنده، به ترتیب به صورت ذیل محاسبه شد.

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

$$S = R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} \quad (2)$$

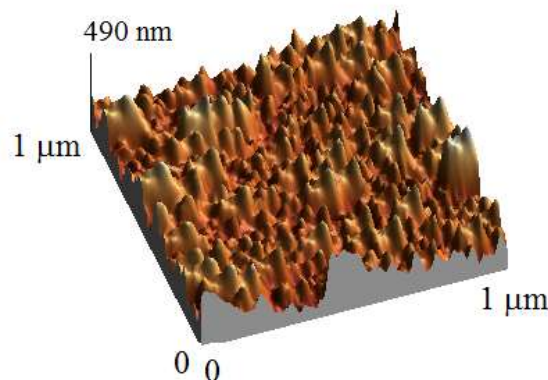
۳. نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از تمام نمونه‌های تهیه شده در این تحقیق در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشخص است دو برآمدگی کوچک با مرکزیت در زوایای $15/1^\circ$ و $20/5^\circ$ می‌توان مشاهده کرد که مربوط به پراکندگی زنجیره‌های PANI در فضای بین صفحه‌ای (دو جهی) است [۸]. علاوه بر این‌ها، سه خط پراش متمایز از دیگر خطوط، مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۰) فاز آناتاز (TiO_2 JCPDS 01-0177) است. این ساختار بلوری، شکل‌گیری نانوکامپوزیت‌های PANI/ TiO_2 را تایید می‌کند و با نتایج گزارش شده توسط ژو و همکاران، که از روش و شرایط یکسانی برای ساخت استفاده کردند، مطابقت دارد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که بیشترین شدت خطوط پراش مربوط به نمونه II می‌باشد که می‌تواند بیان‌گر بیشینه میزان تبلور در این نمونه باشد.



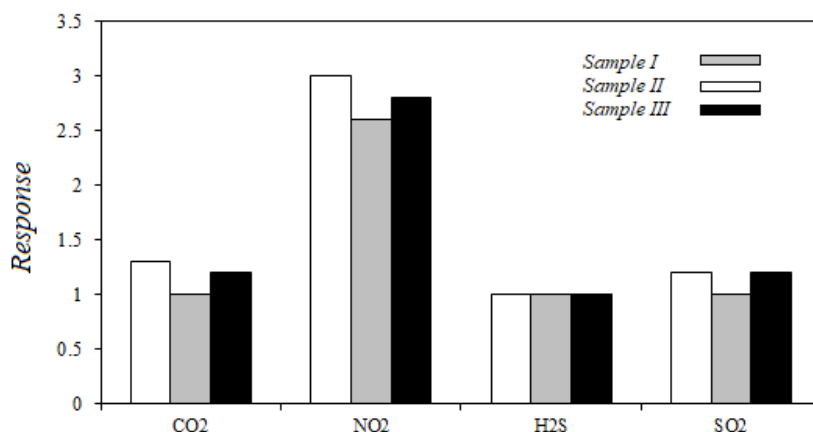
شکل (۲) الگوهای پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت‌های PANI- TiO_2 با سطوح مختلف محتوای TiO_2 .

همان‌طور که اشاره شد، ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. نتایج این مطالعه نشان داد که اندازه دانه‌ها برای نمونه‌های I، II و III به ترتیب $36/2 \text{ nm}$ ، $38/4 \text{ nm}$ و $38/1 \text{ nm}$ می‌باشد. جالب توجه است که بزرگ‌ترین اندازه دانه (منطبق با تحلیل XRD) مربوط به نمونه II است. برای نمونه، در شکل ۳، تصویر سه بعدی AFM نمونه II نشان داده شده است.



شکل (۳) تصویر سه بعدی AFM مربوط به نمونه II.

برای مطالعه خواص حسگری نمونه‌ها، آن‌ها در معرض ۱۰۰ ppm از گازهای مختلف قرار گرفتند و ویژگی‌های حسگری آنها ثبت شد. نتایج این سنجش در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، در تمامی نمونه‌ها بیشترین حساسیت نسبت به گاز دی اکسید نیتروژن می باشد. همچنین نمونه II نسبت به سایر نمونه‌ها حساسیت بیشتری را نسبت به گازهای مختلف نشان می‌دهد که می‌تواند مربوط به میزان تبلور و زمختی سطح بیشتر این نمونه باشد.



شکل (۴) مقادیر پاسخ نمونه‌های تهیه شده در تحقیق نسبت به گازهای هدف مختلف.

۴. نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های PANI/TiO₂ با مقادیر مختلف TiO₂ با استفاده از روش هیدروترمال تهیه شدند. ساختار بلوری و ریخت شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از روش‌های XRD و AFM مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد که در تمامی نمونه‌ها، بیشترین حساسیت نسبت به گاز دی اکسید نیتروژن می باشد. همچنین نمونه II نسبت به سایر

نمونه‌ها حساسیت بیشتری را نسبت به گازهای مختلف نشان می‌دهد که می‌تواند مربوط به میزان تبلور و زمختی سطح بیشتر این نمونه باشد.

۵. قدردانی

این کار با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس انجام شد.

۶. مراجع

1. Zhang, Z. (2015). Preparation and Characterization of PANI/TiO₂ Nano-composite Fibers. 2nd International Workshop on Materials Engineering and Computer Sciences (IWMECS 2015), Published by Atlantis Press, 263-266.
2. Zhu, C., Cheng, X., Dong, X., Xu, Y.M. (2018). Enhanced Sub-ppm NH₃ Gas Sensing Performance of PANI/TiO₂ Nanocomposites at Room Temperature. *Front. Chem.* 6, 493.
3. Huyen, D.N., Tung, N.T., Thien, N.D., Thanh, L.H. (2011). Effect of TiO₂ on the Gas Sensing Features of TiO₂/PANi Nanocomposites. *Sens.* 11, 1924-1931
4. Sasikumar, M., Subiramaniam, N.P. (2018). Microstructure, electrical and humidity sensing properties of TiO₂/polyaniline nanocomposite films prepared by sol-gel spin coating technique. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 29, 7099-7106.
5. Pawar, S.G., Chougule, M.A., Patil, S.L., Raut, B.T., Godse, P.R., Sen, S., Patil, V.B. (2011). Room temperature ammonia gas sensor based on polyaniline-TiO₂ nanocomposite. *IEEE Sens. J.* 11, 3417-3423.
6. Nasirian, S., Milani Moghaddam, H. (2014). Hydrogen gas sensing based on polyaniline/anatase titania nanocomposite. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 630-642.
7. Milani Moghaddam, H., Nasirian, S. (2014). Hydrogen gas sensing feature of polyaniline/titania (rutile)nanocomposite at environmental conditions. *Appl. Surf. Sci.* 317, 117-124.
8. Nasirian, S., Milani Moghaddam, H. (2014.) Effect of different titania phases on the hydrogen gas sensing features of polyaniline/TiO₂ nanocomposite. *Polym.* 55, 1866-1874.
9. Yoshimura, M., Byrappa, K. (2008). Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *J. Mater. Sci.* 43, 2085-2103.
10. Khojier, K., Savaloni, H. (2015). Improving the H₂ gas sensitivity of ZnO thin films by modifying the annealing conditions. *J. Electron. Mater.* 44(10), 3458-3464.
11. Tai, H., Jiang, Y., Xie, G., Yu, J. (2010). Preparation, characterization and comparative NH₃-sensing characteristic studies of PANI/inorganic oxides nanocomposite thin films. *J. Mater. Sci. Technol.* 26, 605-613
12. Li, J., Zhu, L., Wu, Y., Harima, Y., Zhang, A., Tang, H. (2006). Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization. *Polym.* 47, 7361-7367.