Vol. 3, No. 5 and 6, P. (107-114)A

تأثير درجة الحامضية pH على الصفات التركيبة و المورفولوجية لجسيمات ثاني أوكسيد القصدير النانوية وإدائها كمتحسس لبخار الايثانول

نور جواد رضا ابو الحب
قسم الكيمياء، كليه العلوم، جامعة كربلاء، العراق

تاريخ الاستلام: 4 / Nov / 2015
تاريخ قبول النشر: 13 / Jan / 2016

Abstract

Tin dioxide (SnO_2) nano particles were successfully prepared by modified liquid phase deposition (LPD) and controlled by modulating the (pH) value. The structural and morphological properties of the particles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). (XRD) patterns show that all the prepared samples have high purity. (FE-SEM) micrographs show that the obtained materials are nano-size materials. It was found that the size and distribution of the particles depends on the (pH) value of the reaction media where the particle distribution improves with (pH) value increasing. The growth mechanism of (SnO_2)nano particles depended on the influence of the reactants was explained in this study. Moreover, studies on the performance of (SnO_2) nanoparticles as sensing material have shown high sensitivity toward (200) ppm of ethanol vapor up to (123%) at (400)°C.

Keywords

liquid phase deposition, Tin dioxide, gas sensor, ethanol vapor.

الخلاصة

تم تحضير جزيئات ثاني أوكسيد القصدير (SnO_2) بطريقة ترسيب الحالة السائلة المعدلة (LPD) والسيطرة على حجمها بواسطة التحكم بحامضية الوسط. درست الخواص التركيبية والمورفولوجية للجسيمات عن طريق دراسة حيود الأشعة السينية(XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح (FE-SEM). تظهر دراسات نمط حيود الأشعة السينية إن جميع العينات ذات درجة نقاوة عالية. تبين نتائج (FE-SEM) أن المواد التي تم الحصول عليها هي مواد نانوية الحجم. ان حجم وتوزيع الجسيمات يعتمد على حامضية الوسط حيث يتحسن توزيع الجسيمات بازدياد قيمة الرقم الهيدروجيني (pH) . استنتجت ميكانيكية تشكل جسيمات (SnO_2) النانوية على أساس فاعلية المواد الداخلة في التفاعل. علاوة على ذلك، فقد اجريت دراسات عن اداء جسيمات (SnO_2) المحضرة مختبريا للتحسس بوجود بخار الإيثانول وقد ابدت حساسية عالية تصل الى(123%) بدرجه حرارة 400) °C).

الكلمات المفتاحية

طريقة ترسيب الحالة السائلة، ثاني اوكسيد القصدير، متحسس الغاز، بخار الايثانول.

Vol. 3, No. 5 and 6, P. (107-114)A

1. المقدمة

إهتم الباحثون بأكاسيد المعادن وذلك لكونها ذات مواصفات مميزه تؤهلها لتكون مواد متعددة الاستخدامات كدخولها في صناعة الخلايا الشمسية [1]، و استخدماها كأجزاء كهربائية شفافة [2]، وفي شاشات الكريستال السائل (LCD)، وبطاريات الليثيوم القابلة للشحن [3]، وكمحفزات ضوئية [4]، و في تنقية المياه، وفي البصريات اللا خطية وأجهزة الاستشعار بالغازات [5] وغيرها.يعزى ذلك إلى انخفاض تكلفة التصنيع و سهولة الترسيب على انواع متعددة من الركائز. من بينأكاسيد المعادن يبرز ثاني اوكسيد القصدير(SnO_2) وهو من أكثر المواد المستخدمة في أجهزة الاستشعار بالغازات بسبب تركيبه البسيط، استقراره البيئي [6]، وكونه عديم الانحلالية بالماء، وان توصيليته الكهربائية ناتجة عن وجود عيوب بلورية نقطية مما يسهل التحكم بهذه الخاصية عن طريق التحكم بمستوى التشويب أوالتشكيل. كذلك يتميز (SnO_2) بانه من اشباه الموصلات نوع N وبفجوة طاقة مباشرة مقدارها eV (3.6). علاوة على ذلك فانه يتمتع بخصائص مميزة اخرى منها الكهربائية، الضوئية، والمغناطيسية فضلا عن انه مادة ذات ثباتية كيميائية و ميكانيكية عالية [7]. حديثاً تم توجيه المزيد من الاهتمام لتحضيرمادة (SnO_2)بحجم النانو و بمساحة سطحية كبيرة وهو أمر ضروري لتحسين الأداء.

هنالك العديد من الطرق الكيميائية لتحضير أكاسيد المعادن بمساحة سطحية كبيرة. من بين هذه الطرق طريقة الصول-جل (sol-gel) والتي تتميز بالعديد من المزايا ولكن عملية تجميع اكاسيد المعادن المحضرة بهذه الطريقة صعبة لكونها تحتاج الى التلدين بعد التحضير لتحسين الاستقرار ونقاء المواد المحضرة [8]. بصورة عامة فان المعالجات الحرارية تؤدي إلى زيادة في متوسط حجم الحبيبات، وعدم تجانس انتشار وتوزيع الحبيبات، والتغيرات في الطور. وبصورة خاصة فان التلدين يجعل مهمة الحصول على اوكسيد القصدير صعبة بسبب درجه انصهار القصدير المنخفضة. في هذا البحث تم تحضير ثاني أوكسيد القصدير النانوية بطريقة الترسيب في الحالة السائلة (LPD) حيث تتميزهذه الطريقة بالعديد من المزايا منها إجراءات التجربة بسيطة وهي غير مكلفة ولا تحتاج الى اجهزة معقدة، وكذلك انخفاض درجة حرارة التحضير بالاضافة لذلك فان إعداد اغشية ثاني أوكسيد القصدير الرقيقة باستخدام هذه الطريقة لا تحتاج الى تلدين. علاوة على ذلك فان من السمات البارزة الاخرى لهذه العملية هو امكانية توظيف العوامل الكيميائية المساعدة للحصول على المورفولوجي المطلوب.

2. طريقة التحضير

لتحضير ثاني اوكسيد القصدير يتم التحكم بدرجة الحامضية التجريبية (pH) وكما سيوضح لاحقاً. تم تثبيت التركيز و زمن التفاعل ودرجة حرارة المحيط على حد سواء لجميع العينات من أجل تحسين التركيب وللحصول على معلومات واضحة عن تشكيل ثاني أوكسيد القصدير. لتحضير (SnO_2) جهزت المواد الكيميائية المستخدمة من شركة سيكما للمواد الكيميائية بنقاوة عالية (99.9%) بحيث استخدمت دون أي عمليات تنقية أخرى. تمت عملية التحضير على النحو التالي: اولاً تم تحضير المحلول المائي لكل من المواد المستخدمة في التفاعل بمساعدة الحمام المائي للموجات فوق الصوتية (ultrasonic bath) وذلك لاذابة المواد كلياً في الماء. إستخدم ml (10) من الماء المنزوع الأيونات (DI water) لتحضيرالمحلول المائي لكلوريد القصدير المائية ($SnC_{l4}.5H_2O$) بتركيز (0.05)M. كذلك تم حل (Trisodium citrate ($Na_3C_6H_5O_7$ في (10)ml من الماء منزوع الأيونات

للحصـول على تركيز M(0.05). يضاف المحلول المائي مـن Trisodium citrate $Na_3C_6H_5O_7$ بشـكل نقـاط وتقاس حامضية الوسـط حتى يتـم الحصول على الحامضيـة المطلوبة. حضرت ثلاث عينات الاولى(S1) ضمن وسط حامضي pH=5 والعينة (S2)، pH=8 اما العينة S3 حضرت ضمن وسـط قاعدي pH=11 . تليه إضافـة M (0.1)من بورهيدريـد الصوديوم $NaBH_4$ الـى المحلـول السـابق ثم خلطـت المواد مـع التحريك المغناطيسي القـوي magnetic stirrer . تترك العينات في المحاليـل بدرجـة حـرارة الغرفة لمدة (3) سـاعات. وبعدها تزال وتغسل بالماء المنزوع الايونات وتجفف.

تـم اختبارالتركيـب البلـوري لثـاني أوكسـيد القصدير باسـتخدام تقنية حيود الأشعة السـينية . (XRD) استخدم في هـذا العمل جهـاز Bruker D8 Discover باسـتخدام إشـعاع النحـاس (λ= 1.5406 Å) Cu-Kα radiation. وقـد تـم التحقيـق في الأشـكال المورفولوجية لعينـات ثاني أوكسـيد القصديـر باسـتخدام المجهـر الإلكتروني الماسـح (FESEM) (SUPRA 55VP) أجريـت جميع القياسـات في درجة حرارة الغرفة.

تـم قياس خصائص التحسـس بالغاز بثبـوت الضغط. اولاً سُـخنت جميع العينات بدرجة حرارة °C (230) قبل التشـغيل لمـدة (30) دقيقـة. دُرسـت مقاومـة المتحسسـات للحصـول عـلى معلومات عن درجـة حرارة التشـغيل، الحساسـية و زمن الاسـتجابة. كـررت جميع القياسـات عدة مـرات لضمان صحة النتائج. لإيجاد درجة حرارة التشغيل يمرر بخار الايثانول بتركيز ثابـت على ppm (200) و تُغير درجة الحرارة من °C (230) إلى °C(500) بفاصل حراري °C(10). ثم تقاس مقاومة المتحسس عنـد درجات الحرارة المتغيرة بوجود بخار الايثانول مرة واخرى بوجـود الهواء النقـي الجاف. تم اعتـماد المعادلة التالية لحسـاب حساسية المتحسس

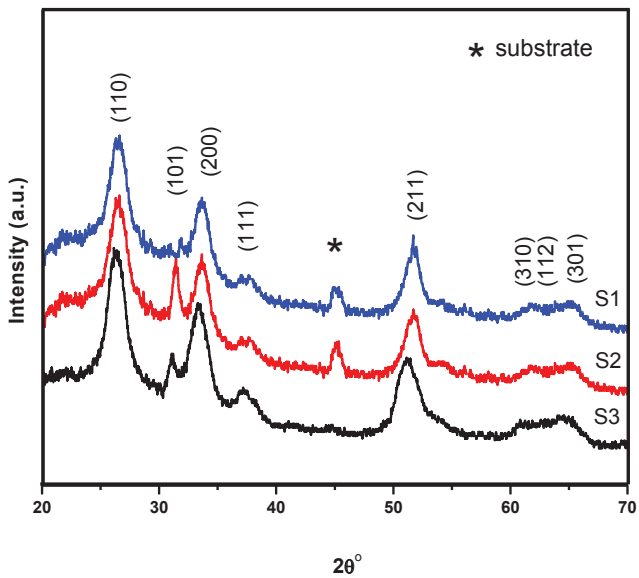
$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_g} \times 100\% \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث S الحساسية ، R_a مقاومة المتحسس في الهواء الجاف و R_g مقاومته في بخار الايثانول.

لـدراسـة جـودة وسرعـة استجابة العينات للغاز يمرر بخار الايثانول بتركيز معين ppm (200) في غرفة الاختبار لمدة min (30) ثم يمرر الهـواء الجاف النقي للمدة نفسها وتكرر العملية ثـلاث مـرات. ويحسب وقـت الاستجابة والاستعادة(response and recovery time) على اساس انه الوقت الـذي يستغرقه المتحسس لتحقيق (90%) من التغيير الكلي للمقاومة عند دخول الغاز وعند خروجه.

3. النتائج والمناقشة

تـم تحضير ثاني اوكسـيد القصدير و دراسـة اعتماد حجم وتوزيـع الاجسـام النانوية عـلى درجة الحامضيـة التجريبية (pH). يُظهر نمط (XRD) المبين في الشكل (1)



الشكل (1): أنماط حيود الأشعة السينية من العينات S3 ، S2 ، S1.

ان جميـع العينـات المحضرة هي ثـاني اوكسـيد القصدير النقي SnO_2. يوضح الشـكل أيضا أقصى شـدة عند الزاوية

°2θ=26.5 ذات معامل ميلر (110) ويمكن تفسير ذلك على انه الاتجاه المفضل لهذا المستوى (The preferred orientation) . كذلك تظهر في الشكل (1) عند مقارنة نتائج أطياف الأشعة السينية لجميع العينات ان هناك قمم قد انخفضت و تلاشت تدريجياً مثل القمة المشار اليها بالرمز (*) عند الزاوية (°45) والتي تنسب الى الركيزة وقد ظهرت بسبب عدم تغطية الركيزة بمادة العينة بالكامل حيث تعود هذه القمة الى Si (220). في حين ان قمم اخرى ارتفعت مثل القمتين (33.5 و26.5 = 2θ)، بازدياد الرقم الهيدروجيني اذ أن انخفاض درجة حامضية الوسط ساعدت على إرتفاع قمم براك والتي تدل على تحسن تبلور المادة.

تبقى قمم الحيود حادة عندما يكون الاجهاد strain نفسه في جميع البلورات، ولكن بصورة عامة هناك تأثير اجهاد على البلورات. على سبيل المثال، يمكن لبعض البلورات تكون تحت ضغط وغيرها تحت التوتر. وبهذا تكون ثوابت الشبيكة مختلفة قليلا، لذلك قد تنحرف (تزحف) قمم الحيود بشكل طفيف وخاصة عند قيم(2θ) العالية. ومن جانب اخر ان انتشار هذا التوتر داخل البلورات يؤدي بالتالي إلى اتساع في قمم الحيود . من الجدول (1) أدناه:

جدول (1): يبين نتائج الاشعة السينية حيث يتضمن قيم زوايا الانعكاس والمسافات البينية بين السطوح العاكسة ومعاملات ميلر والحجم البلوري للعينات S1،S2،S3

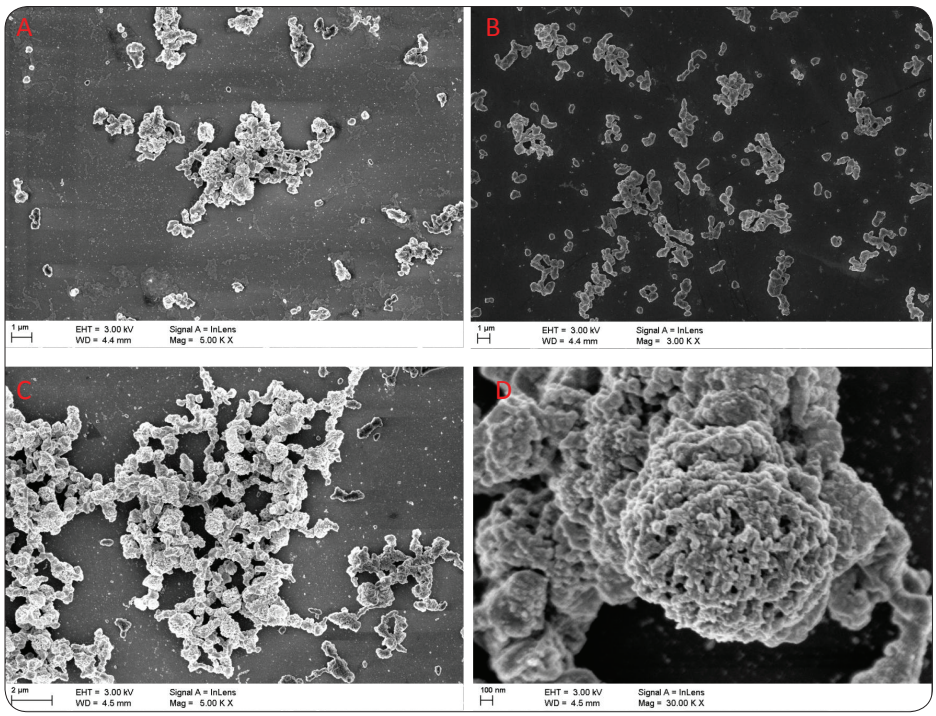
Sample	$2\theta_{exp}$	$d_{exp.}$	d_{stan}.	(hkl)	Crystallite size (nm)
S1	26.47	3.36	3.35	110	6.6
S2	26.45	3.37	3.35	110	5.8
S3	26.34	3.39	3.35	110	4.5

نجد ان الحجم البلوري (Crystal Size) قد انكمش بازدياد الرقم الهدروجيني. وعند مقارنة نتائج العينات مع بعضها نلاحظ ان المسافات البينية المقاسة عملياً (d_{exp}.) للعينتين S1 و S2 مقاربة للقيم النظرية (d_{stan}.)، في حين ان العينة S3 ذات مسافات بينية أكبر مما هو عليه في القيم النظرية ويمكن ان تعزى هذه الزيادة الى وجود إجهاد شد على البلورة مما ادى لحصول توتر (stress) وهذا ما يفسر انحراف القمم باتجاه تناقص (2 θ) وخاصة القمم الموجودة عند قيم (2θ) العالية.

وكمثال على ذلك القمة ذات معاملات ميلر (211) حيث انحرفت من (2θ= 51.7) الى (2θ=51.2) . وهذا يتماشى مع قانون براك حيث يتناسب (d) عكسياً مع (θ) وكما في المعادلة التالية:

$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_g} \times 100\% \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث n عدد صحيح، λ الطول الموجي، (d) المسافة بين المستويات و (θ) زاوية الحيود. يبدو واضحاً من صور المجهر الاكتروني الماسح (FE-SEM) في الشكل (2).



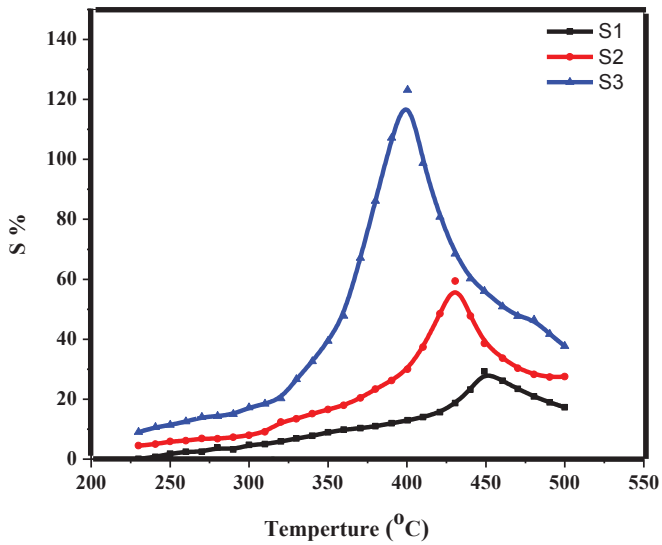
الشكل (2): صور FE-SEM لعينات SnO_2، (A) S1، (B) S2، (C) S3، (D) تكبير عالي الدقة للعينة S3.

ان العينات ذات شكل (nano-coral). لقد وجد انه يمكن التحكم بحجم جسيمات ثاني أوكسيد القصدير النانوية ولوحظت العلاقة بين قيمة الرقم الهيدروجيني وحجم الجسيمات. يتضح من هذه الصور ان توزيع العينه التي تم الحصول عليها بارقام هيدروجينية منخفضة (وسط حامضي) يكون شحيحاً وغير متجانس الشكل (2A)، في حين ان الجزيئات التي تشكلت عندما اصبحت قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول أعلى من (7) اي انه اصبح وسطاً قاعدياً كانت اكثر تجانساً. يمكن أن نرى أن حجم الجسيمات قد تناقص مع زيادة قيمة الرقم الهيدروجيني. وهكذا، يمكن التحكم بحجم الجسيمات بتعديل قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول.

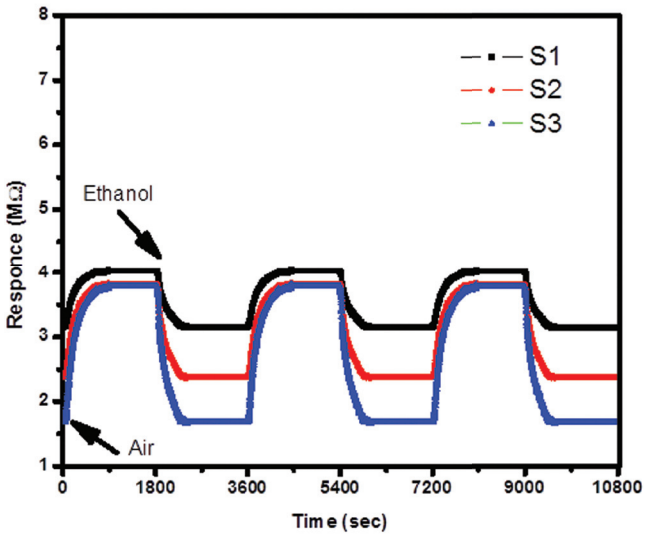
يمكن تفسير ذلك من خلال معرفة ميكانيكية النمو، حيث إن أحد المواد المستخدمة في التفاعل تعمل على السيطرة على حامضية الوسط والاخر يتحكم بسرعة التفاعل. ان محلول $Na_3C_6H_5O_7$Trisodium citrate المائي يطلق أيون الهيدروكسيد فتتم عملية التحكم بالحامضية حيث يضاف للتفاعل حتى يتم الحصول على الحامضية المطلوبة. نتيجة تغير الحامضية فان سرعة التفاعل تتغير حيث ان سرعة تفكك مادة $NaBH_4$ في الماء تعتمد على درجة حامضية الوسط حيث يكون التفاعل سريعا اذا كان الوسط حامضياً ويكون بطيء اذا كان قاعدياً. عندما يتفكك $NaBH_4$ في الماء ليطلق الهايدروجين الذي بدوره يختزل الاوكسيجين الموجود. تعتمد مدة التفاعل على عدة عوامل منها درجة الحامضية و درجة الحرارة فمثلا التحلل الكامل لمادة $NaBH_4$ في الميثانول يمكن أن يستغرق ما يقارب (90) دقيقة في °C (20). ورغم ان زمن مكوث العينة في المحلول قد ثبّت الا ان التفاعل قد يتوقف ذاتياً بعد مدة وحسب العوامل سالفة الذكر. لذا فان التفاعل في حالة العينة S1 يكون سريعا نظراً لكون الوسط

حامضي ولهذا كانت العينة ذات تركيب اقل نقاوة وتوزيع منخفض كما هو واضح من نتائج طيف الاشعة السينية شكل (1) و صور المجهر الاكتروني شكل (2). في حين عند ارتفاع قيمة الرقم الهيدروجيني و لكون التفاعل بطيء فيكون الوقت كافي لتنمو العينة بشكل منتظم وتصبح اكثر تجانساً وبالتالي فان كل جسيمة ستنمو بشكل متجانس و تتخذ موقعها على الركيزة كما في الشكل (2). بازدياد انتظام الترتيب الذري الداخلي فان الأشعة السينية المستطارة من المستويات البلورية تتداخل تداخل بناء مما يؤدي الى ارتفاع قمم براك للعينة S3 وكما هو واضح في الشكل (1).

ان درجة حرارة التشغيل هي سمة أساسية لأجهزة التحسس بالغاز والتي لها تأثير كبير على استجابة جهاز التحسس. يبين الشكل (3) منحنيات استجابة العينات لتغيير(ppm) 200 من بخار الايثانول ضمن مدى حراري من درجة حرارة °C (230) إلى °C (500) مع فاصل حراري بمقدار°C (10).



الشكل (3): حساسية ثاني أوكسيد القصدير (العينات S1،S2،S3) لبخار الايثانول بدلالة درجة حرارة التشغيل عند التركيز ppm (200). تبدي جميع العينات زيادة في الحساسية بإزدياد درجة الحرارة والوصول إلى الحد الأقصى و من ثم الإنخفاض مع الإستمرار بزيادة درجة حرارة التشغيل. أعلى حساسية تبديها العينة S1 مقدارها (% 29) عند درجة حرارة °C (450) اما العينةS2 فكانت اعلى حساسية لها (59%) بدرجه حرارة °C (430) في حين العينة S3 فبلغت حساسيتها القصوى (123%) بدرجة حرارة تشغيل مقدارها °C (400). من هذه النتائج يتبين ان العينةS3 تتميز بافضل اداء وأعلى حساسية واقل درجة حرارة تشغيل. يمكن ان يعزى ذلك للتركيب المتجانس والمسامية العالية لهذه العينة. ان تغير استجابة العينات عند مرور الهواء ثم مرورppm (200) من بخار الايثانول الى غرفة الاختبارات خلال الزمن يوضح في الشكل (4).



الشكل(4): تغير مقاومة العينات S1،S2،S3 بدلالة وحدة الزمن في الهواء وعند مرور ppm (200) من بخار الايثانول

نلاحظ ان جميع العينات ذات استقرارية عاليه حيث تزداد مقاومة العينات بوجود الهواء وتنخفض بمرور بخار الايثانول. جميع النتائج أدرجت في الجدول (2).

جدول (2): يوضح درجة حرارة التشغيل والحساسية وزمن الاستجابة للعينات S1،S2،S3

Sample	Operating Temperature ° (C)	%S	Response Time (min)	Recovery Time (min)
S1	450	29	4.2	7.1
S2	430	59	7.2	5.7
S3	400	123	6.4	5.9

بالمقارنة مع الدراسات السابقة فان نتائج هذا البحث تعد واعدة حيث حصل احد الباحثين على اعلى حساسية مقدارها (50%) عند مرور ppm (200) من بخار الايثانول على عينات (SnO_2 nanorods) بدرجة حرارة تشغيل 300°C [9] . وفي بحث اخر تناول دراسة إداء (SnO_2 nanowhiskers) كمتحسس لغاز الايثانول بدرجة حرارة C° (300) حيث تم الحصول على أعلى حساسية مقدارها(23%)عند مرور الغاز بتركيز 50 ppm [10] .

4. الاستنتاج

تم تحضير SnO_2 بإستخدام طريقة ترسيب الحالة السائلة (LPD)، ودراسة تأثيرحامضية الوسط على خصائصه التركيبية مثل التشكل، والتوزيع، وبالتالي أثر ذلك على الأداء كمتحسس لبخار الايثانول. لقد بينت النتائج ان توزيع وإنتشار الجسيمات يتحسن بإزدياد الرقم الهيدروجيني. وجد أن أعلى حساسية هي (123%) حصل عليها باستخدام العينة المحضرة في وسط قاعدي (pH =11) . بالمقارنة مع باقي العينات المحضرة في أوساط ذات قيمة هيدروجينية أقل فان هذه العينة تعمل بدرجة حرارة تشغيل واطئة. تعزى جودة اداء هذه العينة إلى المسامية العالية للعينة بالإضافة الى المساحة السطحية الكبيرة باعتبارها عاملاً أساسياً لتعزيز الاداء.

5. المصادر

[1] J. You, C. C. Chen, L. Dou, S. Murase, H. S. Duan, S. A. Hawks, T. Xu, H. J. Son, L. Yu, and G. Li, Advanced Materials 24,5267 (2012).

[2] K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus, Nature materials 10.45 (2011)

[3] H. B. Wu, J. S. Chen، H. H. Hng, and X. W. D. Lou, Nanoscale 4, 2526 (2012).

[4] R. D. Smith, M. S. Prévot, R. D. Fagan, Z. Zhang, P. A. Sedach, M. K. J. Siu, S. Trudel,and C. P. Berlinguette, Science 340,60 (2013).

[5] X. Lai, J. Li, B. A .Korgel, Z. Dong, Z. Li, F. Su, J. Du, and D. Wang, Angewandte Chemie 123, 2790 (2011).

[6] Y. Shimizu, in Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer, (2014), p. (1974).

[7] X. Xia, S. Li, X. Wang، J. Liu, Q. Wei, and X. Zhang, Journal of Materials Science 48, 3378 (2013).

[8] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic press, (2013).

[9] Y. Chen, L. Nie, X. Xue, Y. Wang, and T. Wang, Applied physics letters 88, 83105 (2006).

[10] Z. Ying, Q. Wan, Z. Song, and S. Feng, Nanotechnology 15, 1682 (2004).