

حسگرهای رطوبت سنج مبتنی بر QCM و بررسی ویژگی حسگری آن در حضور نانومواد

رضا غیور^۱، مهکام مددی^۲، مهسا پیلتن عراقی^۲، اسدالله کلانتریان^{۱*}

۱- پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

در بسیاری از صنایع کلیدی مانند نفت و گاز، الکترونیک، نیمه هادی ها و مواد غذایی، اندازه گیری و کنترل رطوبت یک نیاز حیاتی و اساسی است. در این صنایع، رطوبت نوعی آلاینده است و منجر به کاهش قابل توجه کیفیت محصول، آسیب دیدگی تجهیزات و افزایش هزینه ها می شود. متغیر اندازه گیری رطوبت نسبی است که مقدار بخار آب موجود در سیستم را به صورت کسری از میزان رطوبت در حالت اشباع بیان می کند. از طرفی، رطوبت مطلق در صنعت بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد و جرم بخار آب در واحد حجم هوا در دما و فشار معینی خواهد بود. نقطه شبنم یکی دیگر از پارامترهای رایج علوم مهندسی برای اندازه گیری رطوبت مطلق است. نقطه شبنم میزان بخار آب در جریانی از هوا را نشان می دهد و نحوه جلوگیری از ایجاد میعان را تعیین می کند. در سال های اخیر، حسگرهای کریستال کوارتز (QCM) به دلیل مزایای منحصر به فرد خود، توجه زیادی را برای اندازه گیری دقیق و تکرارپذیر رطوبت و نقطه شبنم به خود جلب کرده اند. در این مقاله، گزارشی از مکانیسم جذب رطوبت در این حسگرها در حضور نانومواد مورد مطالعه ارائه خواهد شد.

واژه های کلیدی: رطوبت سنج، کریستال کوارتز، QCM، نانومواد آبدوست

ایمیل نویسنده مسئول: Kalantarian@sharif.edu

۱- مقدمه

رطوبت سنجی و اندازه گیری رطوبت مواد در بسیاری از صنایع از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از صنایع مهم که رطوبت سنجی نقش بسزایی در آن دارد، صنایع نفت، گاز و پتروشیمی است. خوردگی های گسترده در تمام فرایندهای این صنعت و لوله های تولید، شیرها و همچنین، خطوط جریان نفت از چاه تا تجهیزات فرآوری، هر ساله باعث از بین رفتن میلیارد ها دلار می شود. این خوردگی عمدتاً به این دلیل است که نفت و گاز حاصل از چاه حاوی مقادیر متفاوتی از آب است که می تواند در تماس با سطح ماده، رسوب کند و منجر به خوردگی تاسیسات نفتی شود. افزون بر پدیده رسوب آب در لوله های نفتی، خوردگی می تواند ناشی از گازهای خورنده ای که در آب محلول هستند مانند کربن دی اکسید، هیدروژن سولفید یا اکسیژن و یا خوردگی تحت تاثیر میکروارگانیسم ها نیز باشد. تشکیل زنگ در دیواره های داخلی خطوط لوله های انتقال نفت نیز یکی دیگر از اثرات حضور آب است که باعث کاهش جریان نفت در خطوط لوله شده و همچنین، می تواند باعث آلودگی

محصول شود [۱]. صنایع غذایی و بسته بندی نیز از جمله صنایعی هستند که در آن ها حضور رطوبت تاثیر زیادی را بر کیفیت محصولات می گذارد زیرا مقدار نامناسب رطوبت در بسته بندی ماده غذایی و محیط نگهداری بر کاهش عمر ماندگاری مواد غذایی تأثیر بسزایی دارد [۲،۳].

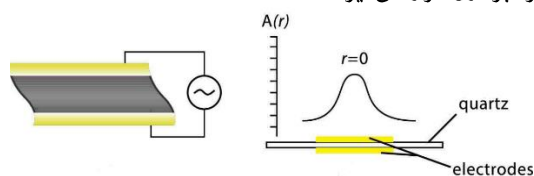
تا به امروز انواع گوناگونی از حسگرهای رطوبت سنج با سازوکارهای متفاوت برای اندازه گیری محدوده های متفاوتی از رطوبت در شرایط محیطی متفاوت گزارش شده است. حسگرهای مبتنی بر رفتار خازنی مواد [۴]، حسگرهای نوری [۵] و حسگرهایی بر پایه تغییر مقاومت الکتریکی مواد [۶] از جمله روش های سنجش رطوبت نسبی هستند. در این میان حسگرهای جرمی جز آن دسته از حسگرها هستند که بر مبنای ایجاد سیگنال خاص در اثر تغییر جرم عمل می کنند. حسگرهای صوتی^۱ نوع خاصی از حسگرهای جرمی هستند که در آن ها

¹ Acoustic sensor



شکل ۱. ساختار یک کریستال کوارتز به همراه الکترودها از نمای بالا و پایین کریستال [۸]

بر الکترود قطعه پیزوالکتریک، یک لایه گیرنده (جاذب) نشانده می شود که در نتیجه جذب رطوبت تغییر جرم داده و باعث تغییر فرکانس رزونانس قطعه پیزوالکتریک می شود. مطابق با شکل ۲، این تغییر پس از پردازش به عنوان یک سیگنال مورد بهره برداری قرار می گیرد.



شکل ۲. تصویری شماتیک از کرنش القا شده در یک کریستال برش خورده با استفاده از ولتاژ AC. یک تصویر شماتیک از چگونگی تغییر دامنه ارتعاش $A(r)$ با فاصله r از مرکز سنسور. ناحیه ارتعاش را ناحیه فعال می نامند و به تغییرات جرم حساس است [۹]

فرکانس رزونانسی پایه کریستال کوارتز، تاثیرپذیری زیادی از ضخامت کریستال دارد در حالی که سایر فاکتورها تقریباً ثابت هستند و به همین دلیل است که برش AT کریستال کوارتز امکان ساخت سنسور جرمی بسیار حساس را فراهم می کند. وقتی که ولتاژی با فرکانس رادیویی در عرض الکترودها و در نزدیکی فرکانس رزونانسی کوارتز، اعمال می شود کریستال کوارتز در فرکانس پایه برانگیخته شود. در نهایت معادله (۱) که به معادله ساربری^۱ معروف است، تغییرات جرم لایه جذب شده بر واحد سطح را به تغییرات فرکانس ارتباط می دهد [۱۰]:

$$\Delta m_f = -\frac{\rho_q h_q}{f_0} \frac{\Delta f}{n} = -C \frac{\Delta f}{n} \quad (1)$$

در این معادله Δm_f تغییرات جرم لایه جذب شده بر واحد سطح، ρ_q دانسیته کوارتز، h_q ضخامت کریستال کوارتز، f_0 فرکانس پایه کریستال و n شماره اورتون (Overtone) می باشد.

این معادله نشان می دهد که تغییرات جرم لایه جذب شده با جابجایی فرکانس کریستال کوارتز نسبت دارد به طوری که با جذب مواد روی ورقه کریستال کوارتز و افزایش جرم، فرکانس نوسان آن کاهش می یابد. همین امر باعث شده بتوان سنسورهای جرمی با حساسیت های بسیار بالا تهیه کرد. این

تغییر جرم روی سطح یک قطعه پیزوالکتریک موجب پدید آمدن پاسخی فرکانسی می شود و به عنوان معیاری از جذب و حضور جرم (به عنوان مثال، مولکول های آب) تلقی می شود. حسگرهای کریستال کوارتز (QCM) از دسته حسگرهای آکوستیک و جرمی به شمار می روند که می توانند برای شناسایی مولکول های آب جذب شده بر روی سطح آن ها از طریق تغییر پاسخ فرکانسی مورد استفاده قرار گیرند [۷]. در سال های اخیر و با توجه به مزایای حسگرهای QCM، مطالعات بر روی سنجش مقدار رطوبت با استفاده از QCM افزایش یافته است. پاسخ خطی حسگر، دقت بالا در اندازه گیری رطوبت های کم در محدوده ppm، اندازه گیری نقطه شبنم، تکرار پذیری، کالیبراسیون خودکار و یکپارچه از جمله ویژگی ها و مزایای این حسگرها است.

اصل اساسی در سنجش رطوبت به خصوص رطوبت های کم در کمترین زمان و با دقت بالا، توانایی جذب و واجذب مولکول های آب بر سطح کریستال است. برای رسیدن به این هدف، تا کنون لایه های متفاوتی بر الکترود طلای کریستال های کوارتز نشانده و مورد آزمایش قرار گرفتند تا پایداری و همچنین حساسیت حسگرهای QCM در محدوده رطوبت های متفاوت مورد بررسی قرار گیرد. بنابراین، اصلی ترین و چالشی ترین موضوع در فناوری حسگرهای رطوبت سنج بر پایه QCM، طراحی و تولید لایه ی سطحی نشانده شده بر روی الکترود است به طوری که بیشترین جذب برگشت پذیر مولکول آب را در محیط های متفاوت داشته و از پایداری بالایی در شرایط محیطی متفاوت برخوردار باشد.

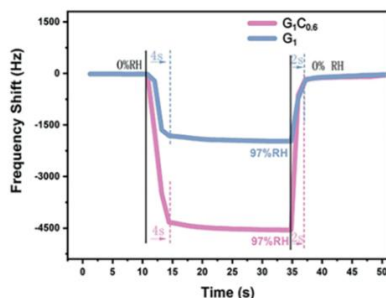
در این مقاله، ابتدا مفاهیم نظری در ارتباط با حسگرهای QCM و همچنین، پارامترهای عملکردی این سنسورها توضیح داده می شود و سپس به بررسی مطالعات متعددی که در زمینه اندازه گیری رطوبت با حسگرهای QCM انجام شده است، پرداخته می شود.

۲- اصول عملکردی و فاکتورهای ارزیابی حسگرهای رطوبت سنج QCM

۲-۱- مکانیسم عملکردی سنسورهای QCM

همانطور که پیشتر و در بخش مقدمه توضیح داده شد، با جذب جرم در حد نانوگرم بر روی یک کریستال کوارتز، تغییرات فرکانس ایجاد می شود که می تواند برای اندازه گیری جرم های در حد نانوگرم حین جذب مولکول مورد استفاده قرار گیرد. حسگر کوارتز نشان داده شده در شکل ۱، در واقع مقدار جرم به ازای واحد سطح را اندازه گیری می کند و شامل یک قطعه پیزوالکتریک به شکل یک صفحه دایره ای همراه با دو الکترود از جنس نقره یا طلا می باشد که بر روی دو سمت آن نشانده شده است و بخشی از یک مدار نوسان ساز است.

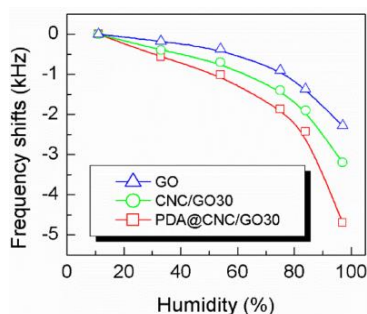
¹ Sauerbrey equation



شکل ۳: زمان پاسخ و بازیابی در نمودار تغییرات فرکانس بر حسب زمان [۱۱]

۲-۲-۲ حساسیت

توانایی یک روش پیشنهادی برای نشان دادن تفاوت مقدار آنالیت در دو نمونه را حساسیت می‌گویند که در حسگرهای رطوبت سنج، تفاوت بین مقدار مولکول‌های آب جذب شده به عنوان حساسیت تعریف می‌شود. حساسیت در حسگرهای رطوبت سنج QCM می‌تواند توسط طیف تغییرات فرکانسی بدست آید و به صورت شیب منحنی کالیبراسیون حسگر QCM تعریف می‌شود ولی گاهی به شکل تغییرات فرکانس بر حسب درصد رطوبت نسبی در یک نقطه هم قابل بیان است. به عنوان مثال، در شکل ۴ حساسیت از نسبت تغییرات فرکانس تقسیم بر تغییرات رطوبت نسبی (ΔRH) به دست می‌آید. در این مثال، برای محدوده رطوبت ۱۱/۳ تا ۹۷/۳ درصد، حساسیت برابر $\frac{26}{5} \frac{Hz}{\%RH}$ است.



شکل ۴: نمودار تغییرات فرکانس بر حسب رطوبت [۱۲]

بنابراین، برای طراحی یک حسگر سنجش رطوبت کارآمد نیاز به طراحی و تولید لایه‌ی سطحی با کیفیت بالا می‌باشد که بر روی کریستال کوارتز قرار گیرد و بتواند فرایند جذب و واجذب مولکول‌های آب را در زمان بهینه‌ای انجام دهد. در ادامه، مروری بر لایه‌های سطحی جهت استفاده به عنوان لایه جاذب رطوبت در حسگرهای QCM ارائه می‌شود.

۳- نانومواد جاذب رطوبت در حسگرهای QCM

معادله برای تخمین تغییر جرم که به صورت سخت و غیر منعطف به سطح رزوناتور در هوا و خلا جذب شده است؛ کاربرد دارد. اما وقتی که یک فیلم ویسکوالاستیک به روی رزوناتور در محیط مایع جذب می‌شود، رزونانس نوسان با جذب لایه چهار اتلاف^۱ می‌شود. اگر این اتلاف در لایه نشانده شده به اندازه کافی بزرگ باشد، رابطه خطی بین Δf و Δm دیگر معتبر نخواهد بود. بنابراین، لازم است که پارامترهای دیگری برای شناسایی ویژگی ویسکوالاستیک لایه جذب شده تعریف شود. انرژی اتلاف شده حین نوسان رزوناتور می‌تواند به وسیله فاکتور اتلاف D در معادله (۲) تعریف شود [۱۰]:

$$D = \frac{1}{Q} = \frac{E_d}{2\pi E_s} \quad (2)$$

که در این معادله Q فاکتور کیفیت، E_d اتلاف انرژی هنگام یک نوسان و E_s انرژی ذخیره شده در سیستم نوسان کننده است. هرچه مقدار D بزرگتر باشد نشان دهنده ی این است که سطح نرمی به روی کریستال تشکیل شده و یا سطح تشکیل شده دارای تورم بیشتری است و هرچه مقدار D کوچک باشد نشان دهنده جذب یک لایه ی سخت و چگال است که به روی رزوناتور جذب شده است. تغییر در D می‌تواند با اندازه گیری اسپکتروسکوپی امپدانس و یا با تطبیق کاهش نوسان به دست آید. پهن بودن پیک رزونانس نشان دهنده بزرگ بودن فاکتور اتلاف است.

۲-۲-۲ پارامترهای عملکردی حسگرهای رطوبت سنج QCM

پس از بدست آمدن طیف تغییرات فرکانسی، عملکرد حسگرها با پارامترهایی مانند زمان پاسخ، زمان بازیابی و حساسیت، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۲-۱ زمان پاسخ و زمان بازیابی

زمان پاسخ و بازیابی از نمودار تغییرات فرکانس بر حسب زمان به دست می‌آید. زمان پاسخ حسگر رطوبت سنج، زمانی است که طول می‌کشد تا تغییرات فرکانس از درصد رطوبت نسبی مشخصی به درصد رطوبت نسبی مد نظر برسد. به طور مثال، زمان لازم برای رسیدن از رطوبت نسبی ۰ درصد به ۹۷ درصد که در شکل ۳ نشان داده شده، برابر ۴ ثانیه است. زمان بازیابی نیز مدت زمان بازگشت دستگاه به حالت اولیه تعریف می‌شود. به عنوان مثال، برای رسیدن از رطوبت نسبی ۹۷ درصد به ۰ درصد که در شکل ۳ نشان داده شده، زمان بازیابی برابر ۲ ثانیه است.

^۱ Dissipation

۳-۱- مواد مبتنی بر کربن

یکی از نانوساختارهای جاذب رطوبت برای اصلاح سطح QCM، نانومواد کربنی هستند که در سال های اخیر مطالعات زیادی بر روی آن ها انجام گرفته است. نانومواد کربنی از صفر بعدی تا دو بعدی به دلیل ویژگی های منحصر به فرد مانند سطح به حجم بالا می توانند گزینه مناسبی به عنوان مواد حسگری مورد توجه قرار گیرند.

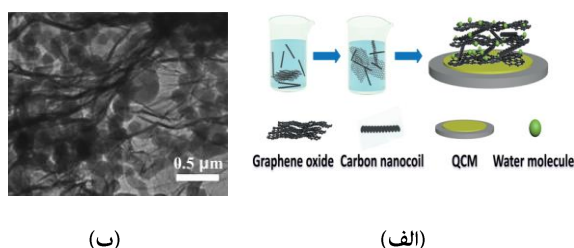
۳-۱-۱- گرافن اکسید

گروه های آب دوست فراوانی مانند گروه های هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی در ساختار گرافن اکسید وجود دارد که می توانند نقش موثری در جذب رطوبت داشته و افزون بر حساسیت، پایداری حسگرهای QCM را افزایش دهند. از طرفی سرعت جذب مولکول ها بر روی اکسید گرافن در رطوبت های بالاتر سریعتر است، به طوری که برای رطوبت های نسبی پایین تر از ۵۰ درصد، تغییرات فرکانسی چند ده هرتز رخ می دهد و با افزایش رطوبت نسبی به بالای ۵۰ درصد (تا ۷۰ درصد)، جابجایی فرکانسی به طور قابل توجهی تا چند هزار هرتز نیز افزایش می یابد. با افزایش رطوبت نسبی به بالای ۷۰ درصد، تغییرات فرکانسی دوباره کاهش و به محدوده چند صد هرتز می رسند که می تواند ناشی از اشباع شدن لایه های گرافن اکسید با مولکول های آب باشد [۱۳، ۱۴].

فرایند سنتز و شیوه لایه نشانی گرافن اکسید می تواند این رفتار فرکانسی را تحت تاثیر قرار دهد. سنتز گرافن اکسید توسط روش های معمول از جمله روش هامرز^۱ می تواند انجام گیرد [۱۵]. اکسید کردن گرافیت در این روش می تواند توسط اکسند های متفاوتی صورت گیرد که هریک از آن ها می توانند در عامل دار کردن و ایجاد گروه های آبدوست در سطح گرافن اکسید، نقش متفاوتی را داشته باشند و منجر به تغییر تعداد مکان های جذب مولکول های آب و بهبود عملکرد حسگرهای QCM می شود.

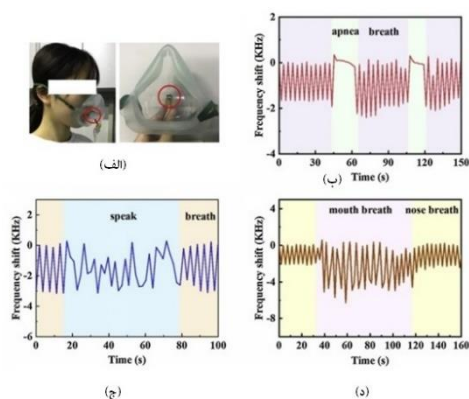
دو عامل می تواند استفاده از گرافن اکسیدها را به عنوان لایه حسگری با محدودیت روبه رو کند: نخست آنکه ورقه های گرافن اکسید، به منظور تشکیل یک لایه فشرده و بهم پیوسته بر روی سطح کریستال کوارتز می بایست تحت عملیات حرارتی قرار گیرند و این موجب کاهش سطح آبدوستی این لایه ها می شود. از طرفی، ورقه های گرافن اکسید در محیطی که مولکول های آب حضور دارند و جذب رخ می دهد، دچار نوعی تورم لایه ای^۲ می شوند. این محدودیت به خصوص زمانی که مقدار رطوبت نسبی افزایش می یابد و به بالای ۷۵ درصد می رسد بیشتر ظاهر می شود زیرا باعث افزایش گرانیوی لایه های گرافن اکسید و در نتیجه منجر به کاهش فاکتور کیفیت حسگر می-

شود [۱۶، ۱۷]. در همین راستا، ترکیباتی مانند فولرن و نانوساختارهای فتری کربنی^۳ پیشنهاد شده است که به عنوان یک ماده آب گریز و ایزوله شده رفتار می کنند و مانع انباشتگی ورقه های گرافن اکسید می شود [۱۸]. شکل ۵، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۴ از نانوساختارهای فتری کربنی و طرحواره ای از نحوه قرارگیری این نانوساختارها در بین صفحات گرافن اکسید را نشان می دهد. این نانوساختارها می توانند با روش هایی مانند CVD^۵ در دمای بالا سنتز شوند و فاقد هرگونه گروه های عاملی هستند که با افزودن آن ها به ساختار گرافن اکسید می تواند حساسیت حسگرهای QCM را تا Hz/RH ۴۶۱۸ افزایش داده و زمان بازگشت را تا ۲ ثانیه کاهش دهد [۱۱].



شکل ۵. (الف) طرحواره ای از روند سنتز و نحوه قرار گیری نانوساختارهای فتری جاداده شده در گرافن اکسید و (ب) تصویر TEM از قرارگیری نانوساختارهای کربنی در بین صفحات گرافن اکسید [۱۱]

عملکرد حسگرهای QCM مبتنی بر گرافن اکسید در کاربردهایی مانند حوزه سلامت نیز مورد بررسی قرار گرفته است. این حسگرها می توانند در آزمایشات مربوط به تنفس طبیعی و غیر طبیعی که می تواند نشانه ای از اختلال در سیستم های تنفسی باشد، به کارگرفته شوند و عملکرد قابل قبولی را از خود به نمایش بگذارند. شکل ۶، نمونه ای از حسگرهای QCM مبتنی بر گرافن اکسید که در یک ماسک تنفسی پزشکی تعبیه شده است را نشان می دهد [۱۹].



³ Carbon nanocoil

⁴ Transmission electron microscopy (TEM)

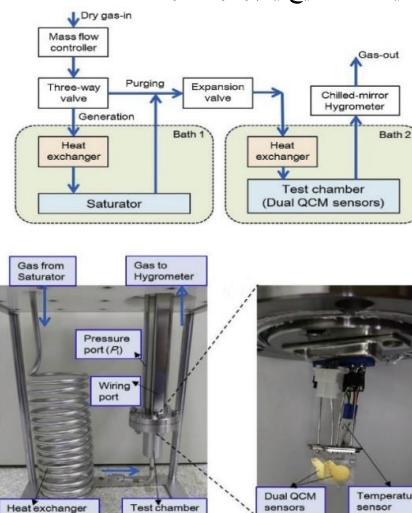
⁵ Chemical vapor deposition

¹ Hummers method

² Swell

شکل ۶. الف) تصویر شخص آزمایش کننده که از ماسک با سنسور رطوبت QCM مبتنی بر کامپوزیت نانوسیم $2(\text{OH})\text{uC}$ و گرافن اکسید استفاده کرده است. دایره قرمز نشان دهنده موقعیت حسگر است. پاسخ دینامیکی سنسور به (ب) تنفس طبیعی و قطع لحظه ای تنفس، (ج) تنفس و گفتار طبیعی و (د) تنفس بینی و تنفس دهانی [۱۹]

دما نیز از جمله کمیت هایی است که می تواند بر عملکرد حسگرهای QCM اثرگذار باشد و تغییرات آن باید مورد توجه قرار گیرد. دمای محیط، زمانی که در محدوده دماهای زیر صفر درجه سانتی گراد قرار میگیرد، جذب مولکول های آب بر روی لایه جاذب با محدودیت روبه رو می کند و منجر به خطا در گزارش رطوبت می شود. شکل ۷ یک چیدمان دوتایی^۱ از حسگرهای مبتنی بر گرافن اکسید را نشان می دهد که خطاهای وابسته به دما را می توان با استفاده از نسبت فرکانس های تشدید، استفاده از منحنی ها و همچنین معادلات کالیبراسیون تاحدود زیادی تصحیح یا برطرف کرد [۲۰].



شکل ۷. دیگرام نحوه چیدمان تولید رطوبت و اندازه گیری های مربوط به حسگرهای QCM. اشباع کننده^۲ فشار بخار آب را در گاز N_2 تولید می کند و سپس بخار آب از اشباع کننده به رطوبت نسبی تبدیل می شود که با استفاده از سنسورهای رطوبت QCM در آزمایش اندازه گیری می شود. دو سنسور رطوبت QCM و یک سنسور دما (Pt-۱۰۰) در داخل محفظه آزمایش قرار دارد [۲۱]

۳-۱-۲- نانولوله های کربنی

نانولوله های کربنی از دیگر ساختارهای کربنی به شمار می روند که دارای هندسه و ساختار توخالی و سطح موثر زیاد می باشند و می توانند به صورت تک جداره و یا چند جداره طراحی و تولید شوند و ویژگی سطحی متفاوتی را از خود به نمایش بگذارند. حضور کربن خالص، این ساختارها را به ساختارهایی آب گریز تبدیل می کند و روش های متفاوتی برای آبدوست کردن این ساختارها پیشنهاد شده است [۲۲]. استفاده از روش اصلاح سطح

پلاσμα می تواند یکی از شیوه های موثر برای تغییر ویژگی سطحی نانولوله های کربنی باشد. پلاσμα با هیدروژن در یک فرکانس و توان بهینه سازی شده از جمله روش های افزایش آبدوستی سطح نانولوله های کربنی است. عملیات پلاسمایی بر روی سطح نانولوله ها همراه با تغییرات محسوسی در ریخت-شناسی سطحی این ساختارها است. زبر شدن سطح نانولوله ها، ایجاد نانوتوده های کربنی بر سطح، ایجاد حلقه های هفت ضلعی و پنج ضلعی در شبکه شش ضلعی ساختار گرافیتی سطح نانولوله ها و ایجاد نقص های ساختاری از جمله تغییرات ساختاری حاصل از عملیات پلاσμα بر روی نانولوله های کربنی است که با میکروسکوپ های الکترونی عبوری تایید شده است و می تواند ناشی از بازسازی ساختار نانولوله ها در هنگام فرایند پلاσμα باشد. این گونه تغییرات می تواند در هنگام برهمکنش نانولوله های کربنی با تابش های الکترونی نیز بوجود آید. افزایش زبری سطح نانولوله ها به بهبود جذب رطوبت کمک می کند و تغییرات فرکانسی در کریستال های سولفوریک اسید و نیتریک اسید نیز می تواند باعث افزایش زبری سطح نانولوله های کربنی و عامل دار شدن این نانوساختارها شود. نقص های ساختاری و حضور اکسیژن های قطبی ایجاد شده در این مکان ها، موجب پدید آمدن پیوندهای هیدروژنی قوی در زمان جذب رطوبت شده و این پدیده منجر به سنجش رطوبت های مطلق کم (از مرتبه ppm_v) می-شود [۲۲].

۳-۱-۳- دیگر نانوساختارهای کربنی

نانو الماس پراکنده شده^۳ (DND) از دیگر نانوساختارهای کربنی است که از انفجار مخلوطی حاصل از TNT/RDX و در غیاب اکسیژن تشکیل می شود و دارای گروه های عاملی هیدروکسیلی و کربوکسیلی است. متوسط اندازه این نانوساختارها بین ۵ تا ۱۰ نانومتر است و افزون بر افزودن گروه های عاملی به ساختار گرافن اکسید، می تواند سطح گرافن اکسید را افزایش دهد تا سطح موثر جذب رطوبت بهبود یابد [۲۴].

افزون بر نانوساختارهای کربنی بیان شده، ساختارهای کربنی متفاوتی نیز برای پوشش سطح کریستال های کوارتز جهت جذب رطوبت و استفاده در کاربردهای رطوبت سنجی پیشنهاد شده اند. ترکیبات شامل گرافن اکسید کاهش یافته^۴ [۲۵] و نقاط کوانتومی گرافنی^۵ [۲۶] از جمله پیکربندی هایی هستند که برای اصلاح سطح در QCM ها پیشنهاد شده اند. ساختارهای کربنی مزوحفره نیز از دیگر ساختارهای کربنی با مساحت سطح

^۳ Detonation nanodiamond

^۴ Reduced graphene oxide

^۵ Graphene quantum dots

^۱ Dual QCM humidity sensors

^۲ Saturator

کریستال می شود. با افزایش مقدار این لایه بر سطح کریستال، می توان انتظار داشت که جذب بیشتری از مولکول های آب اتفاق افتد و در نتیجه حساسیت حسگر افزایش پیدا کند [۲۶].

۳-۳- ساختارهای مبتنی بر چارچوب های آلی-فلزی

چارچوب های آلی فلزی که با عنوان MOF^۱ ها نیز شناخته می شوند، کریستال هایی با تخلخل بالا و متشکل از یون های فلزی و لیگاند های آلی هستند به گونه ای که یون های فلزی توسط لیگاندهای آلی به یکدیگر متصل شده و ساختاری متخلخل را ایجاد می کنند. این ترکیبات به دلیل ساختار متخلخل و سطح موثر بالایی که دارند، میتوانند گازها را در حفرات خود به دام انداخته و همچنین پیوندهای محکمی با مواد و مولکول های متفاوت ایجاد کنند و قابلیت استفاده به عنوان لایه جاذب سطحی در حسگرهای رطوبت QCM را دارند. از معروف ترین MOF ها میتوان به HKUST-1 اشاره کرد.

مطالعات زیادی در زمینه جذب گازهای فرار و بخار آب با استفاده از HKUST-1 انجام شده چراکه این ماده میتواند تا ۴۰٪ وزنی خود، رطوبت را جذب کند [۳۰].

اگرچه HKUST-1 به تنهایی می تواند نقش لایه جاذب حسگر را بازی کند ولی ترکیب آن با مواد دیگر می تواند ویژگی آن را بهبود دهد؛ استفاده از نانو مواد و افزایش سطح درگیر در واکنش و یا استفاده از مواد حساس تر نسبت به مولکول های آب از جمله روش هایی است که حساسیت حسگرهای کوارتز بر پایه ی HKUST-1 را افزایش می دهد. برای مثال نانولوله کربنی (CNT) می تواند با HKUST ترکیب شده و به صورت پوشش دهی چرخی^۲، بر روی کریستال کوارتز لایه نشانی شود. در غلظت های کم، CNT با افزایش نقاط هسته زایی برای تشکیل بلور، تعداد نانوبلورهای رشد کننده را افزایش می دهد. در نتیجه اندازه بلورها کم و مقدار سطح موثر ساختار افزایش می یابد. بنابراین نانولوله های کربنی چند جداره می توانند علاوه بر افزایش سطح موثر، خصلت آبدوستی HKUST-1 را نیز بهبود بخشند [۳۰].

۳-۴- مواد مبتنی بر نیم رساناها و اکسید فلزات

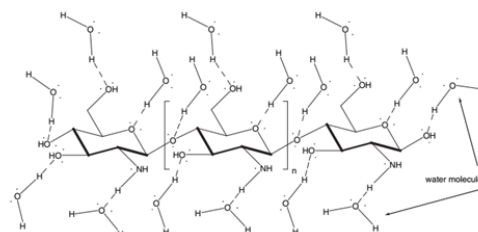
۳-۴-۱- تیتانیوم دی اکسید

تیتانیوم دی اکسید از دسته مواد نیم رسانا و سرامیکی به شمار می رود که دارای ویژگی الکتریکی، شیمیایی و نوری قابل توجهی است. از طرفی ساختار متخلخل و ویژگی ویژه سطحی آن مانند آبدوستی، این نیم رسانا را به یک گزینه جاذب برای بسیاری از کاربردها از جمله در مطالعه ی حسگرهای رطوبت سنجی با QCM تبدیل کرده است. علاوه بر این، آرایش ترکیبیات دیگر مانند پلی پیرول [۳۱]، فلزات و اکسیدهای

بزرگ به شمار می روند که دارای شبکه ای از حفره ها و منافذ به هم پیوسته و باز هستند و با روش های متفاوت، اندازه حفره ها و مقدار تخلخل موجود در این ساختارها می تواند تنظیم شود. در حقیقت گروه های COOH بر سطح ساختارهای کربنی مکان هایی را ایجاد می کنند که در آن ها انرژی جذب کاهش پیدا می کند و مولکول های آب به راحتی در این مکان ها چگالش می یابند. می توان انتظار داشت که به دلیل برهمکنش بین هیدروژن و گروه های COOH، یک تعادل بین فرایندهای جذب و واجذب در محیط هایی با رطوبت بسیار کم بین گروه های کربوکسیلیک و مولکول های آب وجود داشته باشد و این بدان معناست که بخار آب ترجیح می دهد بر روی نقص های ساختاری که در آن اکسیژن های قطبی وجود دارد جذب شود، پیوند هیدروژنی تشکیل دهد و در نتیجه حساسیت در رطوبت های کم افزایش پیدا کند [۲۷].

۳-۲- مواد مبتنی بر کیتوسان

کیتوسان ها، پلی ساکاریدهای طبیعی هستند و همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، دارای گروه های عاملی فراوانی مانند گروه های هیدروکسیلی و آمینی هستند که ویژگی هایی مانند آبدوستی و زیست سازگاری را در آن ها ایجاد کرده و از پایداری شیمیایی بالایی نیز برخوردار هستند. با وجود این خصوصیات منحصر به فرد، رسانایی ضعیف، پایداری مکانیکی کم و تشخیص سیگنال ضعیف بر روی سطح الکترود از جمله مشکلات لایه های کیتوسان است. افزودن ترکیبات متنوعی از جمله نقاط کوانتومی گرافن، نانولوله های کربنی [۸] و ساختارهای غیر آلی [۲۸] به لایه های کیتوسان می تواند پایداری مکانیکی لایه های کیتوسان را افزایش دهد و فاکتور کیفیت حسگر را بهبود دهد [۲۱].



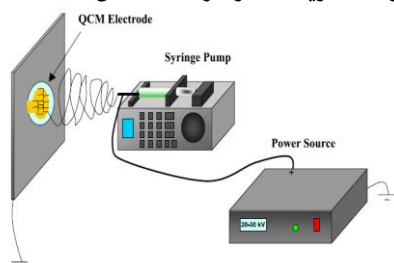
شکل ۸. مکان های ممکن بر روی مولکول کیتوسان برای تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول های آب [۲۱]

به عنوان مثال، با افزودن نقاط کوانتومی گرافن، گروه های عاملی اکسیژن دار مانند کربوکسیل و هیدروکسیل نیز تشکیل می شوند و باعث به وجود آمدن یک بار منفی برای کل ساختار نقاط کوانتومی گرافنی می شود. کیتوسان دارای گروه های غنی از آمین در زنجیره خود است و به راحتی در محیط های اسیدی دارای بار مثبت می شود. بنابراین تعادل باری ایجاد خواهد شد که منجر به تشکیل یک غشا حساس و یکنواخت بر سطح

¹ Metal-organic framework

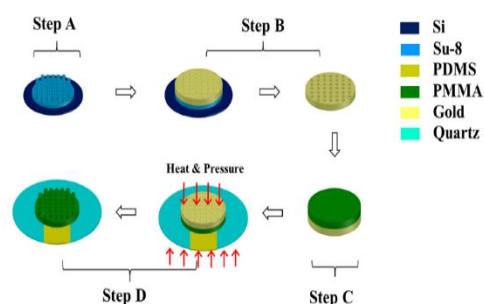
² Spin coating

روشی ساده، کم هزینه و کارآمد تر نسبت به روش های دیگر برای ساخت و لایه نشانی بسپارها شناخته می شود. شکل ۱۱، نمایی از یک فرایند الکترورسی برای لایه نشانی غشاهای بسپاری بر روی کریستال کوارتز را نشان می دهد.



شکل ۱۰. نمایی از فرایند لایه نشانی با روش الکترورسی [۳۶]

PMMA^۳ نیز از دیگر بسپارهایی است که به دلیل پایین بودن ضریب انبساط گرمایی و ویژگی جمع شدگی فشار^۴ برای اصلاح سطح کریستال کوارتز مورد توجه قرار گرفته است. این بسپار دارای جرم های مولکولی متفاوت است و می تواند به صورت چاپی^۵ و یا به وسیله ی لیتوگرافی نانوچاپی ساخته شده و به عنوان لایه ی حسگری بر QCM قرار داده می شود. لیتوگرافی چاپی نانومقیاس^۶ یک روش ارزان قیمت برای ساخت الگوهای نانو یا میکرو مقیاس است که در شکل ۱۱ نشان داده شده است و برای لایه نشانی PMMA بر روی QCM از این روش استفاده می شود [۳۷].



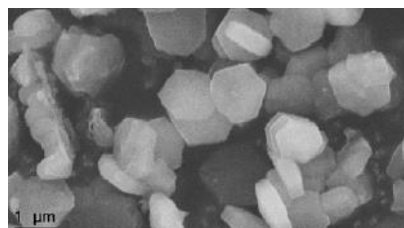
شکل ۱۱. لایه نشانی PMMA بر روی QCM با استفاده از لیتوگرافی چاپی نانو مقیاس [۳۷]

از طرفی، یکی دیگر از راهکارهای افزایش آبدوستی بسپارها، افزایش انرژی سطحی لایه بسپاری است. به عنوان مثال با افزودن گروه عاملی ایمینو^۷ می تواند انرژی سطحی سطح

فلزی [۳۲] با TiO_2 می تواند منجر به بهبود ویژگی مکانیکی لایه و افزایش سرعت جذب سطحی مولکول های آب بر روی لایه ی حسگری شود.

۳-۴-۲- ترکیبات مبتنی بر سیلیس

سیلیکا از جمله نیم رساناهایی است که در آن وابسته به روش سنتز و آماده سازی، منافذ و تخلخل در ساختار آن قابل کنترل است و سطح موثر آن می تواند افزایش یابد. تخلخل موجود در سیلیکا مزوپور از مرتبه نانومتر بوده که به صورت تناوبی در کل ساختار آن وجود دارد و مکانی مناسب برای کاربردهای حسگری گاز، جداسازی مولکول و غیره می باشد. SBA-15 نوعی از سیلیکای مزوپور است که دارای تخلخل های شش وجهی یکنواختی می باشد و در شکل ۹ نشان داده شده است. آماده سازی آسان و تکرارپذیر، سنتز در گستره دمایی وسیع (۳۵-۱۳۰ درجه ی سانتی گراد)، قابل کنترل بودن اندازه و همچنین شکل تخلخل ها در فرایند سنتز (در گستره ی ۵ تا ۳۰ نانومتر) از مزایای SBA-15 به شمار می رود [۳۳].



شکل ۹: تصاویر SEM از SBA-15 صفحه ای شش وجهی [۳۳]

در واقع در این ماده سیلیسی، با وجود نیروی واندروالسی و همچنین، شکل گیری پیوند ضعیف هیدروژنی که در گروه های Si-OH ایجاد می شود، تعادل جذب-واجذب بین مولکول های آب و SBA-15 برقرار می شود [۳۴].

۳-۵- ترکیبات مبتنی بر بسپارها

بسپارها و ترکیبات ساخته شده با بسپارها، به دلیل ویژگی مکانیکی و آبدوستی که از خود نشان می دهند از جمله مواد پرکاربرد در حسگرهای رطوبت سنج به شمار می روند [۳۵]. در این بخش به برخی از مهمترین ترکیبات و لایه های مبتنی بر بسپار که برای اصلاح سطح کریستال کوارتز مورد استفاده قرار می گیرند؛ پرداخته می شود.

در مطالعه ای، نانونقطه های پلی آنیلین الکترورسی شده^۱ به روش شیمیایی سنتز شد و بر روی کریستال کوارتز توسط تکنیک الکترورسی^۲ لایه نشانی شدند. الکترورسی معمولا به عنوان

^۳ Polymethyl Methacrylate (PMMA)

^۴ Pressure shrinkage coefficient properties

^۵ Imprint material

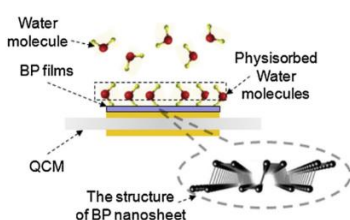
^۶ Nanoimprint lithography

^۷ Imino group

^۱ Electrospun Polyaniline (PANI) micro/nano dots

^۲ Electrospinning technique

مثال، فسفر سیاه^۴ از دیگر ترکیباتی است که برای جذب رطوبت پیشنهاد شده است و در حوزه های دیگر علوم نیز بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. فسفر سیاه، پایدارترین آلوتروپ فسفر با ساختار اورترومبیک^۵ و دوبعدی است. همانطور که شکل ۱۲ نشان داده است، نانوصفحه های فسفر سیاه، مولکول های آب را به صورت فیزیکی جذب می کنند. جذب فیزیکی با برقراری پیوند هیدروژنی نسبت به جذب شیمیایی ضعیف تر است و بنابراین، باعث کم شدن پارامتر پسماند و سریعتر شدن زمان پاسخ دهی حسگر می-شود [۴۱].



شکل ۱۳. طرحواره از مدل جذب آب بر پایه حسگر رطوبت QCM با لایه جاذبی از نانو صفحات فسفر سیاه [۴۱]

۳- نتیجه گیری

اندازه گیری و کنترل رطوبت در بسیاری از کاربردها مانند تولید قطعات الکترونیکی، مخازن نگهداری مواد، مدیریت انرژی، پزشکی و کشاورزی بسیار با اهمیت است. تغییرات رطوبت هوا بر مقدار جرم جذب شده با کریستال کوآرتز QCM و در نتیجه پاسخ فرکانسی تاثیر می گذارد و از این طریق قادر به تشخیص رطوبت هستند. این حسگرها به دلیل کارکردن در محدوده وسیعی از رطوبت و دما، کارآمد در اندازه گیری نقطه شبنم، حساسیت بالا، مقاوم در مقابل بخارهای شیمیایی و هزینه پایین تجهیزات و مواد اولیه در سال های اخیر بسیار مورد استقبال پژوهشگران قرار گرفته اند. با توجه به مزایای فراوان این حسگرها، هنوز چالش هایی برای طراحی لایه هایی کارآمد برای جذب مولکول های آب وجود دارد؛ بنابراین مطالعات بسیاری هنوز در حال انجام است تا حساسیت این حسگرها را افزایش دهند.

۴- منابع

^۱PPMM را افزایش دهد و بنابراین منجر به افزایش خاصیت آبدوستی لایه بسپاری شود [۳۸]. جدول ۱ لیستی از بسپارهای استفاده شده به عنوان لایه ی حسگری در QCM را ارائه می دهد.

جدول ۱. تعدادی از بسپارهای مورد استفاده برای جذب رطوبت به همراه برخی از ویژگی های مهم.

بسیار	ویژگی و ویژگی مهم برای کاربرد حسگری	مکانیسم	مرجع
PVA (پلی وینیل)	PVA، بسپاری محلول در آب با خاصیت آبدوستی فراوان	از طریق سرعت بخشیدن به عمل جذب و واجذب مولکول های آب	[۳۹]
نانوالیاف PEI/PAN ^۲	مساحت سطح زیاد و ساختار متخلخل، تشکیلات پیوندهای هیدروژنی قوی بین مولکول های آب و گروه های عاملی در بسپار PEI آبدوست	جذب شیمیایی مولکول های آب بر روی سطح غشا کامپوزیت در رطوبت های پایین و جذب فیزیکی مولکول های آب به صورت لایه ای در رطوبت های بالا	[۴۰]
نانوکامپوزیت PDA@CN ^۳ C/GO	پایداری بالا در گستره رطوبت زیاد، افزایش گروه های آبدوست از طریق اضافه کردن PDA	جلوگیری از تورم لایه های گرافن اکسید توسط بسپار PDA، و افزایش نیروی چسبندگی در CNC	[۱۲]

افزون بر موادی که تا الان بیان شد، گزارشات متعددی از نانومواد و نانوکامپوزیت های دیگر برای اصلاح سطح کریستال کوآرتز و جذب موثر مولکول های آب ارائه شده است. به عنوان

^۱ Polypropylene microfiltration membrane

^۲ Polyethyleneimine-grafted polyacrylonitrile

^۳ Polydopamine (PDA) coated cellulose nanocrystal

(CNC)/graphene oxide (GO)

^۴ Black phosphorus (BP)

^۵ Orthorhombic



- Y. Yao and Y. Xue, *Sensors Actuators, B Chem.*, 211, 52–58, (2015). [24]
- S. Wang, G. Xie, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 255, 2203–2210, (2018). [25]
- P. Qi, T. Zhang, et al., *Sensors Actuators, A Phys.*, 287, 93–101, (2019). [26]
- Y. Zhu, W. Zhang, et al., *Chinese Chem. Lett.*, 31, 2150–2154, (2020). [27]
- P. Qi, Z. Xu, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 583, 340–350, (2021). [28]
- W.W. Lestari, M. Adreane, et al., *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 107, (2016). [29]
- K.N. Chappanda, O. Shekhah, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 257, 609–619, (2018). [30]
- P.G. Su and Y.P. Chang, *Sensors Actuators, B Chem.*, 129, 915–920, (2008). [31]
- A. Farzaneh, A. Mohammadzadeh, et al., *Ceram. Int.*, 45, 8362–8369, (2019). [32]
- Y. Zhu, H. Yuan, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 144, 164–169, (2010). [33]
- Y. Zhu, J. Chen, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 193, 320–325, (2014). [34]
- Y.L. Sun, R.J. Wu, et al., *Talanta*, 73, 857–861, (2007). [35]
- X. Wang, B. Ding, et al., *Nanotechnology*, 21, (2010). [36]
- P. Wang, J. Su, et al., *J. Appl. Phys.*, 115, (2014). [37]
- E.S. Muckley, J. Lynch, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 236, 91–98, (2016). [38]
- X. Zheng, R. Fan, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 283, 659–665, (2019). [39]
- A. Rianjanu, T. Julian, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 319, (2020). [40]
- Y. Yao, H. Zhang, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 244, 259–264, (2017). [41]
- L.T. Popoola, A.S. Grema, et al., *Int. J. Ind. Chem.*, 4, 1–15, (2013). [1]
- Y. Pomeranz and C.E. Meloan, *Food Anal.*, 575–601, (1994). [2]
- M. Zambrano, B. Dutta, et al., *Elsevier*, 88, 484–496, (2019). [3]
- A. Rivadeneyra and J.A. López-Villanueva, *Micromachines*, 11, (2020). [4]
- D. Lo Presti, C. Massaroni, et al., *IEEE Sens. J.*, 18, 9065–9074, (2018). [5]
- M. Najeeb, ... Z.A.-A.M., et al., *Wiley Online Libr.*, 5, (2018). [6]
- G.S. (Gennadii S. Korotchenkov, (n.d.). [7]
- P. Qi, Z. Xu, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 560, 284–292, (2020). [8]
- Y. Liu, A. Jaiswal, et al., *Chemosens. Princ. Strateg. Appl.*, 329–344, (2011). [9]
- G. Liu and G. Zhang, 1–8, (2013). [10]
- L. Wang, J. Wen, et al., *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie*, 646, 1655–1659, (2020). [11]
- Y. Yao, X. Huang, et al., *Nanomaterials*, 10, 1–12, (2020). [12]
- Y. Yao, X. Chen, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 191, 779–783, (2014). [13]
- H. Jin, X. Tao, et al., *Vacuum*, 140, 101–105, (2017). [14]
- Y. Yao, X. Chen, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 257, 7778–7782, (2011). [15]
- D. Zhang, J. Liu, et al., *IEEE Electron Device Lett.*, 37, 916–919, (2016). [16]
- Y. Yao and Y. Xue, *Sensors Actuators, B Chem.*, 211, 52–58, (2015). [17]
- X. Ding, X. Chen, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 266, 534–542, (2018). [18]
- H. Fang, J. Lin, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 304, 127313, (2020). [19]
- S.W. Lee, B. Il Choi, et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, 313, 128043, (2020). [20]
- A.K. Havare, H. Ilgu, et al., *Sens. Lett.*, 10, 906–910, (2012). [21]
- P.G. Su and J.F. Tsai, *Sensors Actuators, B Chem.*, 135, 506–511, (2009). [22]
- Y. Zhang, K. Yu, et al., *Sensors Actuators, A Phys.*, 120, 142–146, (2005). [23]

QCM-based hygrometer sensors and evaluation of its performance in the presence of nanomaterials

R. Ghayoor¹, M. Madadi², M. Piltan Eraghi², A. Kalantarian^{1*}

1. Institute for Nanoscience and Nanotechnology (INST), Sharif University of Technology, Tehran, Iran

2. Chemistry Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Abstract:

In many key industries such as oil and gas, electronics, semiconductor and food, measuring and controlling humidity is a critical and basic requirement. In these industries, moisture is a type of pollutant and leads to a significant reduction in product quality, equipment damage and increased costs. The measurement variable is relative humidity, which expresses the amount of water vapor in the system as a fraction of the amount of moisture in the saturated state. On the other hand, absolute humidity is used more in industry and the mass of water vapor per unit volume of air will be at a certain temperature and pressure. Dew point is another common parameter of engineering sciences for measuring absolute humidity. The dew point indicates the amount of water vapor in the air stream and determines how to prevent condensation from forming. In recent years, quartz crystal (QCM) sensors, due to their unique advantages, have attracted much attention for accurate and repeatable measurement of moisture and dew point. In this paper, a report on the mechanism of moisture absorption in these sensors in the presence of the studied nanomaterials will be presented.

Keywords: quartz crystal, absorption, sensor.