

آشنایی با سیستم حسگری اکسید قلع-اکسید مس نانو ساختار برای شناسایی گاز سولفید

هیدروژن

ژوبین برون^۱، محمد قربانی^{۱،۲*}

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

۲- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، ایران

چکیده

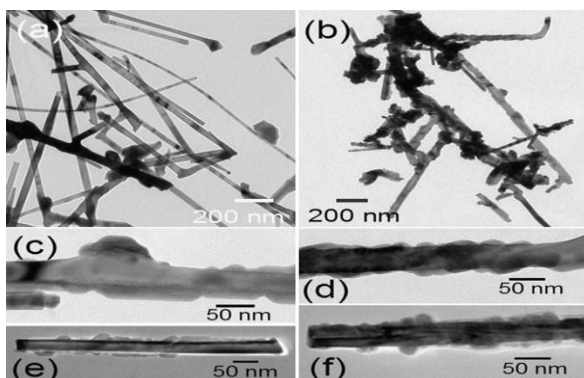
سولفید هیدروژن گاز بیست سمی، خوردنده و مضر هم برای سلامت انسان و هم برخی از صنایع مهم کشور مانند نفت و گاز. یکی از بهترین و کارآمدترین سیستم های شناسایی این گاز، حسگرهای مقاومتی ساخته شده از اکسید قلع-اکسید مس نانوساختار می باشند. براساس نتایج پژوهش های تجربی مختلف، سیستم مذکور دارای بهترین عملکرد در فرآیند حسگری گاز سولفید هیدروژن از لحاظ مقدار پاسخ، انتخاب پذیری و سرعت می باشد. علاوه بر حساسیت بسیار بالا، زمان های پاسخ در حد ثانیه، زمان های بازیابی در حد چند ده ثانیه و همچنین قابلیت تعیین غلظت گاز سولفید هیدروژن در زیر یک ppm برای سیستم مذکور گزارش شده است. در این مقاله ویژگی های ممتاز سیستم اکسید قلع-اکسید مس نانوساختار در شناسایی گاز سولفید هیدروژن به همراه مستندات تجربی، مکانیزم انتخاب پذیر، اثرات نانوساختار بودن و همچنین پژوهش های نظری مربوطه مرور گردیده اند.

واژه های کلیدی: سولفید هیدروژن، حسگر گاز، اکسید قلع، اکسید مس، نانوساختار

ghorbani@sharif@.edu: ایمیل نویسنده مسئول

۱-مقدمه

سولفید هیدروژن (H_2S) گازی است بیرنگ، سمی و خوردنده. غلظت های بسیار پایین از این گاز می تواند هم باعث صدمه به انسان و هم خوردگی آلیاژهای مهم در صنایع نفت و گاز بشود. برای مثال تماس با مقادیر چند صد ppm و یا بیشتر از این گاز می تواند منجر به مرگ گردد و یا مقادیر چند ده ppm از آن می تواند باعث از کارافتادگی فولادهای مستحکم بشود [۱]. خطوط لوله فولادی در صنایع نفت و گاز معمولاً بر اثر تماس با گاز H_2S ، صدمات شدیدی می بینند [۲]. به طور متداول، حسگرهای مقاومتی برپایه اکسید های فلزی برای شناسایی گاز مذکور به کار می روند که از جمله آنها می توان به ZnO [۳]، WO_3 [۴] و SnO_2 [۵] اشاره نمود. در این میان، بر اساس نتایج پژوهش های تجربی مختلف، سیستم های برپایه اکسید قلع-اکسید مس (SnO_2-CuO) نانوساختار ویژگی های ممتازی را در شناسایی گاز H_2S از خود نشان داده اند. نانوساختار های تهیه شده از این سیستم می توانند به صورت پودری [۶]، لایه نازک [۷]، نانوسیم ها [۸] و یا نانوکرات توخالی [۹] باشند. اشکال ۱ و ۲، به ترتیب دو نمونه از تصاویر میکروسکوپ الکترونی سیستم نانوسیم (نانوسیم های SnO_2 که توسط CuO پوشیده شده اند) و سیستم نانوکرات توخالی (نانوکرات توخالی SnO_2 که توسط CuO پوشیده اند) را نشان می دهند. سیستم های برپایه SnO_2-CuO نانوساختار از لحاظ حساسیت، انتخاب پذیری، سرعت پاسخ و سرعت بازیابی در فرآیند حسگری گاز H_2S دارای بهترین عملکرد می باشند که در این مقاله مرور مختصری بر این ویژگی ها شده است.

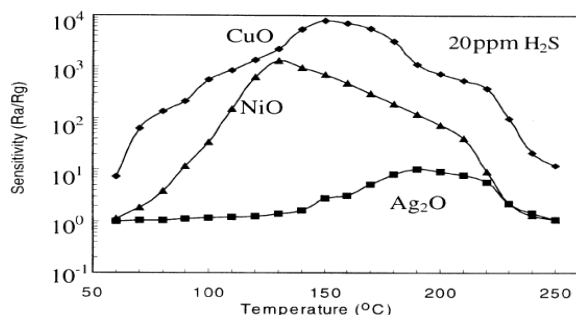


شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوسیم: (a) SnO_2 ، (b)-(f) $[A]SnO_2-CuO$

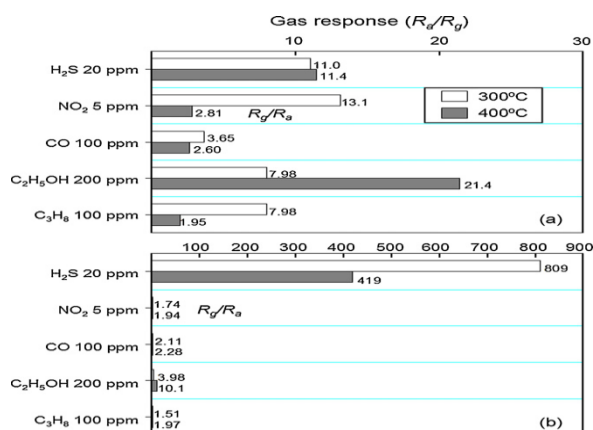
۲- ویژگی های ممتاز

۲-۱- حساسیت و انتخاب پذیری بالا نسبت به گاز سولفید هیدروژن
یکی از ویژگی های ممتاز سیستم SnO_2-CuO ، حساسیت و انتخاب پذیری بالا نسبت به گاز H_2S می باشد. این مسئله را از دو دیدگاه می توان بررسی نمود. دیدگاه اول برتری این سیستم نسبت به سیستم های دیگر در میزان حساسیت به گاز H_2S می باشد که دو مثال [۶ و ۱۰] در اشکال ۳ و ۴ ارائه شده است. دیدگاه دوم انتخاب پذیری بالای سیستم SnO_2-CuO نسبت به گاز H_2S در برابر گازهای دیگر می باشد که دو نمونه [۸ و ۱۱] در اشکال ۵ و ۶ ارائه گردیده است.

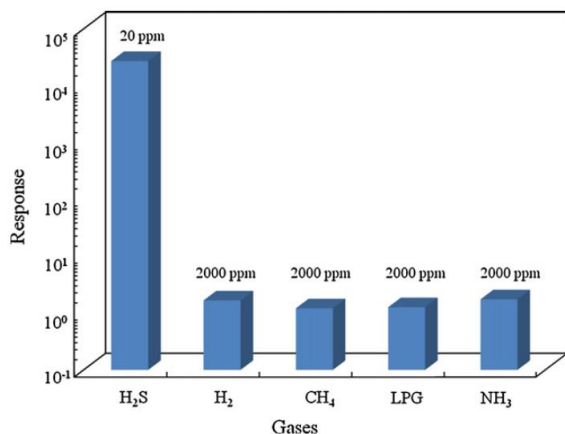
تر بودن زمان پاسخ سیستم $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ در معرض گاز H_2S نسبت به گازهای دیگر است [۱۲].



شکل ۴. مقایسه پاسخ سه حسگر ساخته شده بر پایه SnO_2 در غلظت ۲۰ ppm از گاز H_2S در دماهای مختلف [۱۰]



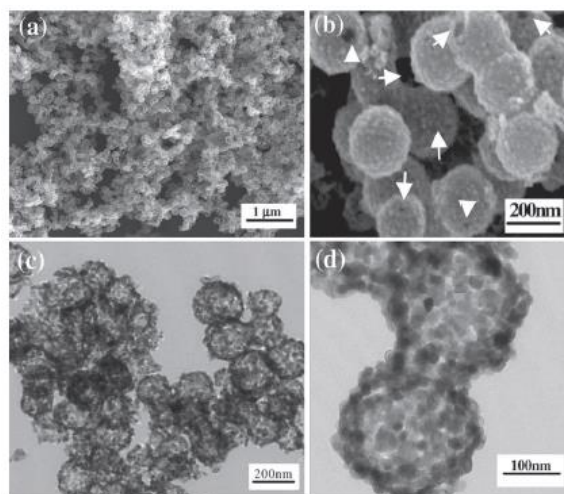
شکل ۵. حساسیت حسگر در برابر گازهای مختلف: (a) SnO_2 ، (b) $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ [۸]



شکل ۶. پاسخ سیستم $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ در برابر گازهای مختلف [۱۱]

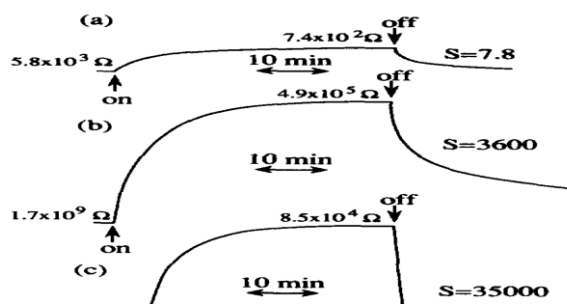
جدول ۱. زمان پاسخ سیستم $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ در برابر گاز H_2S برای نمونه های مختلف [۱۱]

Sample	Operating temp. (°C)	R_a (Ω)	R_g (Ω)	Response time (t_{90}) (s)
CI	200	3.9×10^6	2.6×10^4	4
CII	140	9.8×10^7	3.6×10^3	2
CIII	150	6.5×10^7	1.5×10^4	2
CIII	160	2.3×10^8	1.5×10^5	3



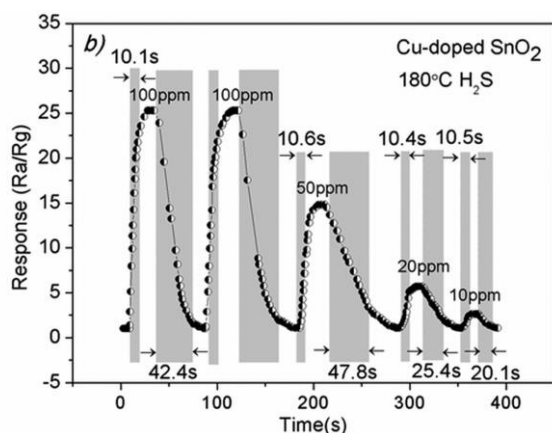
شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوکرات توخالی SnO_2 پوشیده شده با CuO : (a) SEM، (b)-(d) TEM [۹]

۲-۲- سرعت بالا در فرآیند حسگری گاز سولفید هیدروژن علاوه بر پاسخ بالا و انتخاب پذیری نسبت به گاز H_2S ، حسگر باید سریع نیز باشد. یکی از پارامترهای مهم حسگر های H_2S ، زمان لازم برای تغییر مقاومت الکتریکی سیستم به محض تماس با گاز می باشد که در برخی از موارد زمان لازم برای رسیدن به ۱۰۰٪ مقاومت در حالت پایا گزارش می گردد و در برخی موارد لازم برای رسیدن به ۹۰٪. در مورد سیستم $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ می توان به زمان های پاسخ (۹۰٪) در حد چند ثانیه رسید [۸ و ۱۱] که یک مثال در جدول ۱ ارائه شده است.

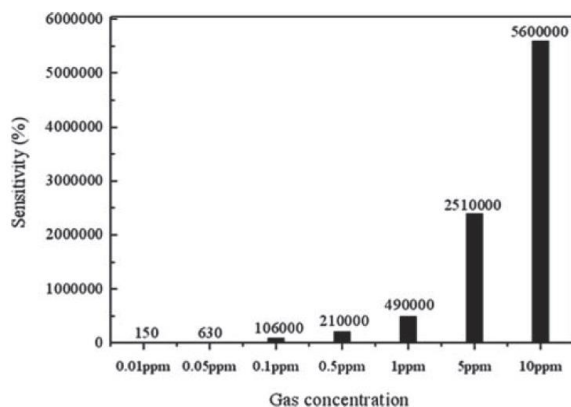


شکل ۸. مقایسه پاسخ سه حسگر ساخته شده بر پایه SnO_2 در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۰۰ و غلظت ۵۰ ppm از گاز H_2S : (a) SnO_2 ، (b) $\text{SnO}_2\text{-SrO}$ ، (c) $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ [۶]

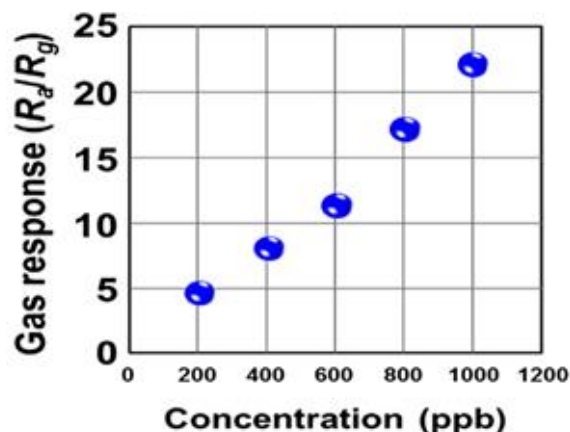
شکل ۷ منحنی های تغییر مقاومت الکتریکی بر حسب زمان سه سیستم لایه نازک SnO_2 ، $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ با پوشش کامل و پوشش ناقص را نشان می دهد. نکته قابل توجه در این شکل سریعتر بودن و حساس تر بودن همزمان سیستم $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ لایه نازک (صرف نظر از میزان پوشش) نسبت به SnO_2 لایه نازک می باشد [۷]. مورد جالب دیگر که در شکل ۸ نشان داده است، پایین



شکل ۱۰. سیکل های حسگری کامپوزیت SnO₂-CuO در غلظت های مختلف از گاز H₂S [۱۴]



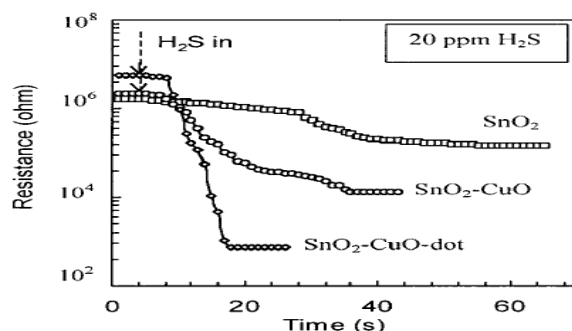
شکل ۱۱. پاسخ سیستم SnO₂-CuO در غلظت های پایین از گاز H₂S [۹]



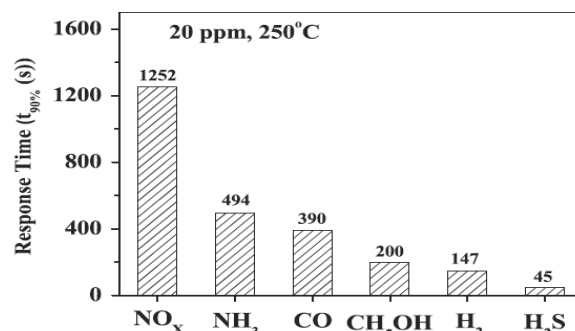
شکل ۱۲. پاسخ سیستم SnO₂-CuO در غلظت های زیر یک ppm از گاز H₂S [۱۵]

۴-۲ ویژگی های مهم دیگر

از ویژگی های قابل ذکر دیگر سیستم SnO₂-CuO می توان به ساخته شدن از مواد نسبتاً ارزان (نسبت به طلا، نقره، پلاتین و پالادیم) و حساسیت پایین به رطوبت [۱۵] مطابق شکل ۱۳ اشاره نمود.

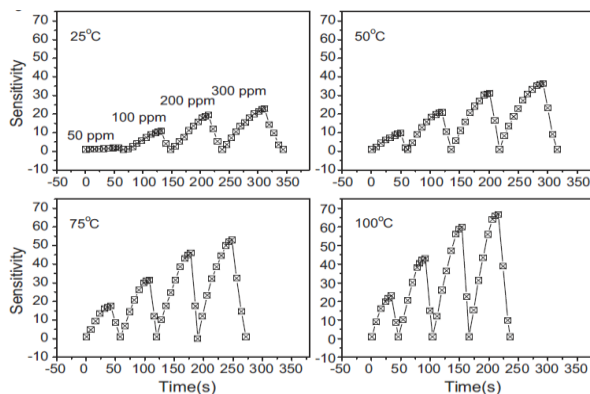


شکل ۱۳. منحنی های تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب زمان برای سه سیستم لایه نازک SnO₂، SnO₂-CuO با پوشش کامل و پوشش ناقص [۷]



شکل ۱۴. زمان پاسخ کامپوزیت SnO₂-CuO در برابر گازهای مختلف [۱۲]

مسئله مهم دیگر زمان بازیابی مقاومت الکتریکی حسگر هنگامی که شار H₂S قطع می گردد، می باشد. گزارش شده که در سیستم SnO₂-CuO می توان به زمان های بازیابی در حد چند ده ثانیه رسید [۱۳و۱۴] که نمونه های آن در اشکال ۹ و ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۵. سیکل های حسگری گاز H₂S برای کامپوزیت SnO₂-CuO در غلظت ها و دماهای مختلف [۱۳]

۳-۲ تعیین غلظت گاز سولفید هیدروژن در زیر یک ppm

در بسیاری از موارد شناسایی گاز حتی در غلظت های زیر یک ppm نیز می تواند مهم باشد. پژوهش های تجربی نشان داده اند که سیستم SnO₂-CuO نانو ساختار می تواند گاز H₂S را در زیر یک ppm تعیین غلظت بنماید که دو نمونه [۹و۱۵] در اشکال ۱۱ و ۱۲ ارائه گردیده است.

سولفیداسیون را به عنوان مکانیزم انتخاب پذیر قبول دارند و حتی برخی آن را با استفاده از XRD [۲۰]، XPS [۲۱] و EDX [۱۶] ثابت نموده اند.

۴- ارتباط با مقیاس نانو

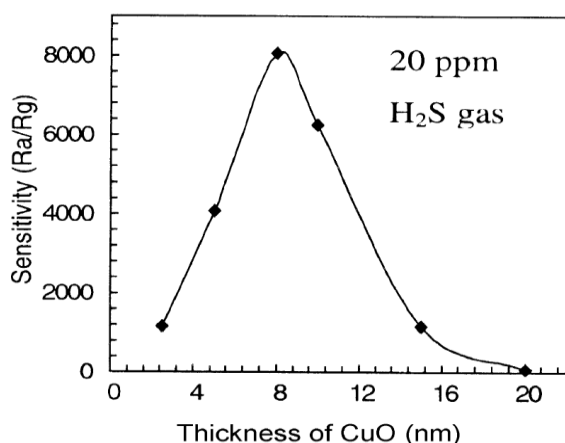
۴-۱- اکسید مس

نتایج XRD [۲۰] نشان داده اند که تمامی CuO بر اثر تماس با گاز H₂S به سولفیدمس تبدیل می گردد و بنابراین با افزایش ضخامت یا جرم اکسید مس، حسگر کندتر می شود. برای مثال مطابق جدول ۲ با افزایش ضخامت CuO در سیستم دو لایه در محدوده ۲۰-۲۰۵ نانومتر، زمان پاسخ افزایش پیدا می کند.

جدول ۲. رابطه بین زمان پاسخ حسگر و ضخامت اکسید مس [۱۰]

Thickness (nm)	Response speed (s)
2.5	8
5	9
8	12
10	18
15	29
20	42

بنابراین برای داشتن سرعت پاسخ مناسب در برابر گاز H₂S، CuO باید ابعاد نانومتری داشته باشد. نکته قابل توجه دیگر بنابر برخی از گزارشات، وجود یک ضخامت بحرانی در محدوده چندنانومتری از اکسید مس مانند شکل ۱۵ که پاسخ حسگر در آن بیشینه است، می باشد [۱۰ و ۲۲].

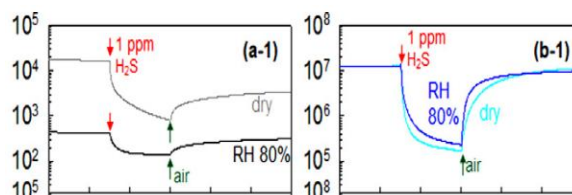


شکل ۱۵. منحنی تغییرات پاسخ حسگر در برابر گاز H₂S برحسب ضخامت اکسیدمس در سیستم دولایه SnO₂-CuO [۱۰]

البته این بهینه ضخامت همواره وجود ندارد و ممکن است با افزایش ضخامت CuO پاسخ حسگر دائماً افزایش یابد [۲۳].

۴-۲- اکسید قلع

این واقعیت که بر اثر جذب اکسیژن، خواص حسگری اکسید قلع در مقیاس نانومتری بخاطر اثرات ناشی از خمش نوار های انرژی و نزدیک شدن ابعاد نمونه به طول ناحیه تهی از الکترون، افزایش پیدا می نماید به خوبی درک شده است [۲۴ و ۲۵]. همانطور که قبلاً ذکر گردید، SnO₂ یک نیمه هادی نوع n است و CuO یک نیمه



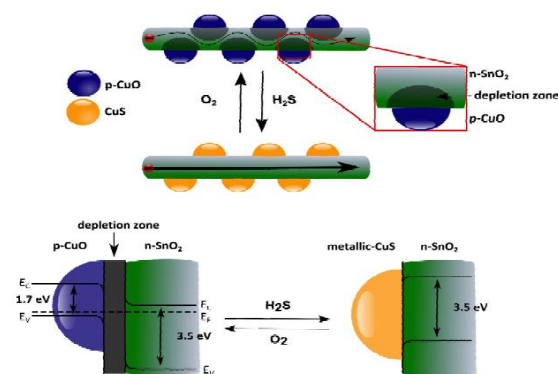
شکل ۱۳. تغییرات مقاومت الکتریکی حسگر (اهم) بر حسب زمان در هنگام ورود و خروج گاز H₂S در هوای خشک و مرطوب: (a-1) SnO₂، (b-1) SnO₂-CuO [۱۵]

۳- مکانیزم انتخاب پذیری

تا حالا برتری سیستم SnO₂-CuO در شناسایی گاز H₂S از حیث شواهد آزمایشگاهی مورد بحث قرار گرفت، اما سوال اصلی این است که علت این برتری چیست؟ چه مکانیزمی باعث شناسایی منحصر به فرد گاز H₂S توسط این سیستم می گردد؟ SnO₂ یک نیمه هادی نوع n است و رسانندگی آن توسط الکترون های نیمه آزاد (الکترون های نوار هدایت) کنترل می شود در حالی که CuO یک نیمه هادی نوع p می باشد و دارای حفره الکترونی است. وقتی که این دو اکسید در تماس الکتریکی با یکدیگر قرار بگیرند یک سطح اتصال ناهمگن p-n بوجود خواهد آمد به طوری که در درون SnO₂ یک ناحیه تهی از الکترون های نیمه آزاد شکل می گیرد و در نتیجه رسانندگی آن افت می نماید [۷]. در حضور گاز H₂S واکنش زیر به راحتی اتفاق می افتد:

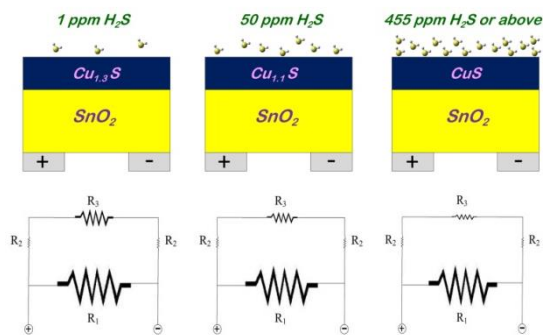


مطابق واکنش بالا CuO با H₂S واکنش داده و به CuS تبدیل می گردد که این فرآیند به صورت ترسیمی در شکل ۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۱۴. مکانیزم انتخاب پذیری سیستم SnO₂-CuO در برابر گاز H₂S [۱۶]

گزارش شده که CuS از لحاظ الکتریکی مانند فلزات عمل می نماید [۱۷، ۱۸] و با توجه به رسانندگی الکتریکی نسبتاً بالای [۱۹] آن نسبت به CuO و SnO₂ نیمه هادی، افت شدید در مقاومت الکتریکی سیستم انتظار می رود. بسیاری از پژوهشگرانی که خواص حسگری این سیستم ذکر را بررسی کرده اند، پدیده



شکل ۱۸. مکانیزم اثر افزایش غلظت گاز H_2S بر پاسخ حسگر دو لایه نازک SnO_2 -CuO با توجه به مدل نظری [۲۶]

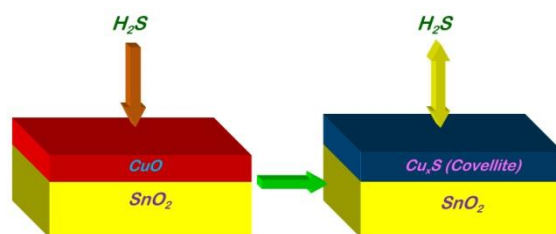
۷. منابع

- [1] M.K. Amosa, I.A. Mohammed, S.A. Yaro, Sulphide Scavengers in Oil and Gas Industry – A Review, NAFTA 61 (2) 85-92 (2010)
- [2] P. Han, C. Chen, H. Yu, Y. Xu, Y. Zheng, Study of pitting corrosion of L245 steel in H_2S environments induced by imidazoline quaternary ammonium, Corrosion Science xxx (2016) xxx-xxx, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.006>
- [3] Z.S. Hosseini, A. Irajizad, A. Mortezaali, Room temperature H_2S gas sensor based on rather aligned ZnO nanorods with flower-like structures, Sensors and Actuators B 207 (2015) 865-871
- [4] N.M. Vuong, D. Kim, H. Kim, Porous Au-embedded WO_3 Nanowire Structure for Efficient Detection of CH_4 and H_2S , Scientific Reports 5 (2015) 1-13
- [5] J. Ma, Y. Liu, H. Zhang, P. Ai, N. Gong, Y. Wu, D. Yu, Room temperature ppb level H_2S detection of a single Sb-doped SnO_2 nanoribbon device, Sensors and Actuators B 216 (2015) 72-79
- [6] J. Tamakai, T. Maekawa, N. Miura, N. Yamazoe, CuO- SnO_2 element for highly sensitive and selective detection of H_2S , Sensors and Actuators B 9 (1992) 197-203
- [7] A. Chowdhuri, P. Sharma, V. Gupta, K. Sreenivas, H_2S gas sensing mechanism of SnO_2 films with ultrathin CuO dotted islands, Journal of applied physics 92 (2002) 2172-2180
- [8] I.S. Hwang, J.K. Choi, S.J. Kim, K.Y. Dong, J.H. Kwon, B.K. Ju, J.H. Lee, Enhanced H_2S sensing characteristics of SnO_2 nanowires functionalized with CuO, Sensors and Actuators B 142 (2009) 105-110

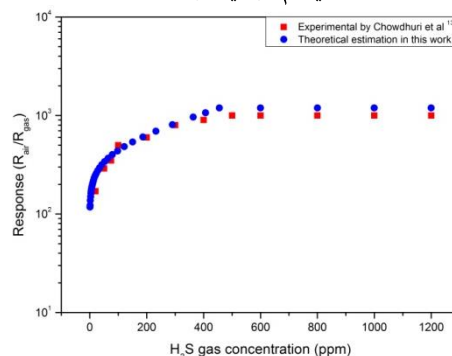
هادی نوع p و بنابراین همانند مکانیزم جذب اکسیژن یک ناحیه تهی از الکترون درون اکسید قلع بر اثر اتصال با اکسید مس بوجود می آید. بنابراین نانو ساختار کردن SnO_2 می تواند اثرات تقویتی مشابه ای داشته باشد.

۵- پژوهش های نظری

در میان انبوه پژوهش های تجربی، پژوهش های نظری بسیار کمی در زمینه رفتار حسگر سیستم SnO_2 -CuO نانو ساختار در برابر گاز H_2S انجام گرفته است که از جمله موارد محدود می توان به کار "ژوبین برون" و همکاران [۲۶] اشاره نمود. در آن پژوهش با در نظر گرفتن تعادل شیمیایی بین گاز H_2S و سولفید مس فلزی در فاز کاولایت با ترکیب شیمیایی قابل تغییر مطابق شکل ۱۶، پاسخ حسگر (سیستم دولایه نازک) را بر حسب غلظت H_2S بدست آمد که در شکل ۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۱۶. سولفیداسیون مس و تعادل شیمیایی بین کاولایت و گاز H_2S در سیستم دو لایه نازک [۲۶]



شکل ۱۷. مقایسه منحنی های نظری و تجربی پاسخ سیستم دولایه SnO_2 -CuO بر حسب غلظت گاز H_2S [۲۶]

آن مدل نظری توانست توجیه نماید که چرا سیستم SnO_2 -CuO می تواند گاز H_2S را از زیر یک ppm تا چند صد ppm، تعیین غلظت بنماید. شکل ۱۸ به طور ترسیمی اساس مدل را نشان می دهد.

۶. نتیجه گیری

با توجه به مستندات تجربی تردید کمی باقی می ماند که سیستم SnO_2 -CuO نانو ساختار یکی از برترین سیستم ها در شناسایی گاز سمی و خورنده H_2S از جنبه های مختلف می باشد. مکانیزم انتخاب پذیر منحصر به فرد و همچنین نانو ساختار بودن، باعث داشتن حساسیت و سرعت بالای این سیستم در فرآیند حسگری گاز H_2S می گردد.



- [19] J. Johansson, J. Kostamo, M. Karppinen, L. Niinisto, Growth of conductive copper sulfide thin films by atomic layer deposition, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 1022-1026
- [20] S. Manorama, G. S. Devi, V. J. Rao, Hydrogen sulfide sensor based on tin oxide deposited by spray pyrolysis and microwave plasma chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters* 64 (1994) 3163-3165
- [21] V.R. Katti, A.K. Debnath, K.P. Muthe, Manmeet Kaur, A.K. Duab, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, V.C. Sahni, Mechanism of drifts in H_2S sensing properties of SnO_2 :CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation, *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 245-252
- [22] J. Liu, Xi. Huang, G. Ye, W. Liu, Z. Jiao, W. Chao, Z. Zhou, Z. Yu, H_2S Detection Sensing characteristic of CuO/ SnO_2 Sensor, *Sensors* 3 (2003) 110-118
- [23] N.V. Toana, N.V. Chiena, N.V. Duya, D.D. Vuongb, Ng.H. Lamb, N.D. Hoaa, N.V. Hieua, N.D. Chien, Scalable fabrication of SnO_2 thin films sensitized with CuO islands for enhanced H_2S gas sensing performance, *Applied Surface Science* 324 (2015) 280-285
- [24] Y.F. Sun, S.B. Liu, F.L. Meng, J.Y. Liu, Z. Jin, L.T. Kong, J.H. Liu, Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review, *Sensors* 12 (2012) 2610-2631
- [25] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, *Sensors* 10 (2010) 2088-2106
- [26] Z. Boroun, M. Ghorbani, A. Moosavi, R. Mohammadpour, New Insight into H_2S Sensing Mechanism of Continuous SnO_2 -CuO Bilayer Thin Film: A Theoretical Macroscopic Approach, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 7678-7684
- [9] L. He, Y. Jia, F. Meng, M. Li, J. Liu, Development of sensors based on CuO-doped SnO_2 hollow spheres for ppb level H_2S gas sensing, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 4326-4333
- [10] V. Gupta, S. Mozumdar, A. Chowdhuri, K. Sreenivas, Influence of CuO catalyst in the nanoscale range on SnO_2 surface for H_2S gas sensing applications, *PRAMANA journal of physics* 65(2005) 647-652
- [11] M. K. Verma, V. Gupta, A highly sensitive SnO_2 -CuO multilayered sensor structure for detection of H_2S gas, *Sensors and Actuators B* 166 (2012) 378- 385
- [12] J. H. Jeun, D. H. Kim, S. H. Hong, SnO_2 /CuO nano-hybrid foams synthesized by electrochemical deposition and their gas sensing properties, *Materials Letters* 105 (2013) 58-61
- [13] S. Wang, Y. Xiao, D. Shi, H.K. Liu, S.X. Dou, Fast response detection of H_2S by CuO-doped SnO_2 films prepared by electrodeposition and oxidization at low temperature, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 1325- 1328
- [14] S. Zhang, P. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, J. Zhong, X. Sun, Facile Fabrication of a Well-Ordered Porous Cu-Doped SnO_2 Thin Film for H_2S Sensing, *Applied Materials and Interfaces* 6 (2014) 14975-14980
- [15] K.I. Choi, H.J. Kim, Y.C. Kang, J.H. Lee, Ultrasensitive and ultrasensitive detection of H_2S in highly humid atmosphere using CuO-loaded SnO_2 hollow spheres for real-time diagnosis of halitosis, *Sensors and Actuators B* 194 (2014) 371- 376
- [16] F. Shao, M. W.G.Hoffmann, J.D. Prades, R. Zamani, J. Arbiol, J.R. Morante, E. Varechkina, M. Rumyantseva, A. Gaskov, I. Giebelhaus, T. Fischer, S. Mathur, F. H. Ramírez, Heterostructured p-CuO (Nanoparticle)/n- SnO_2 (Nanowire) Devices for Selective H_2S Detection, *Sensors and Actuators B* 181 (2013) 130-135
- [17] H. Nozaki, K. Shibata, N. Ohhashi, Metallic Hole Conduction in CuS, *Journal of Solid State Chemistry* 91 (1991) 306-311
- [18] W. Liang, M. H. Whangbo, Conductivity Anisotropy and Structural Phase Transition in Covellite CuS, *Solid State Communications* 85 (1993) 405-408