

ساخت و بهینه‌سازی حسگر رطوبتی بر پایه‌ی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

مهسا مهدوی نیا^۱، وحید نیایاک^۲، غلامرضا کیانی^۳، ایوب کریم‌زاد قویدل^۳

۱- گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، آذربایجان شرقی

۲- گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده برق و کامپیوتر، دانشگاه تبریز، تبریز، آذربایجان شرقی

۳- گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، تهران

چکیده

هدف از این پژوهش، ساخت حسگر رطوبتی بر پایه نانوذرات پایدار فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم جهت بهبود خصوصیات عملکردی آن همچون حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی است. برای این منظور، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با روش آب گرمایی سنتز شدند و سپس مشخصات ساختاری نانوساختار تهیه شده، با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دی-اکسید تیتانیوم سنتزی به شکل کره‌هایی با میانگین ابعاد 270 nm هستند. برای تهیه حسگر رطوبتی نانوذرات تهیه شده به روش لایه‌نشانی تیغه‌ای بر روی مدار الکترو شانه‌ای لایه‌نشانی شد. یافته‌های پژوهش نشان داد که حساسیت حسگر تهیه شده فاز آناتاز در بازه رطوبت نسبی $40\% - 98\% \text{ RH}$ است که در مقایسه با نمونه ایده‌آل پیشین که مبتنی بر فاز روتیل و آناتاز است 14% درصد بهبود یافته است. همچنین، زمان پاسخ و بازگشت این حسگر به ترتیب 2 و $4/5$ ثانیه اندازه‌گیری شد که نسبت به نمونه‌های پیشین به ترتیب بهبود 14% و 7% برابری داشت.

واژه‌های کلیدی: حسگر رطوبتی، نانوذرات اکسید فلزی، فاز آناتاز، نانوذرات اکسید تیتانیوم

ایمیل نویسنده مسئول: g.kiani@tabrizu.ac.ir

۱- مقدمه

کنترل رطوبت در فرایندهای مختلف مانند نظارت بر محیط‌زیست، پزشکی، هواشناسی، صنایع غذایی و آزمایشگاه‌ها امری ضروری تلقی می‌شود [۱ و ۲]. بنابراین گستردگی نیاز به حفاظت از شرایط محیطی، سبب توسعه حسگرهای رطوبتی شده است [۳]. از این رو، حسگرهای رطوبتی با حساسیت بالا و پاسخ سریع به‌منظور سنجش و کنترل بهینه رطوبت، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴ و ۵]. کمیت فیزیکی رطوبت، به‌عنوان غلظت بخار آب موجود در هوا تعریف می‌شود [۲]. رطوبت مطلق و رطوبت نسبی ازجمله پارامترهای رایجی هستند که در اندازه‌گیری رطوبت به‌کار گرفته می‌شوند [۴]. اندازه‌گیری رطوبت نسبی، به‌دلیل سادگی و صرفه اقتصادی، ارجح‌تر بوده و در بسیاری از کاربردها مورد سنجش قرار می‌گیرد [۵].

موادی که در حسگر رطوبتی به‌کار می‌روند الزاماً باید پاسخ خطی، حساسیت بالا، زمان پاسخ و بازیابی سریع، محدوده رطوبتی گسترده، پایداری شیمیایی و هزینه کم را برای حسگر فراهم کنند [۷ و ۸]. مواد بسیاری وجود دارند که در ساخت دستگاه‌های اندازه‌گیری رطوبت مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۹]. در این بین، اکسیدهای سرامیکی به‌دلیل مزایایی همچون استحکام حرارتی، فیزیکی و مکانیکی، بدنه‌های متخلخل سرامیکی به‌طور عمده، در اندازه‌گیری رطوبت بکار می‌روند [۱۰ و ۱۱]. با این حال، تولید حسگرهای رطوبتی با این مواد، معایبی نظیر عدم اطمینان و پایداری کمتر، عدم صرفه اقتصادی و زمان پاسخ و بازیابی بالا را به-

همراه دارد که موجب شده توسعه حسگرهای رطوبتی برای کاربردهای عملی با محدودیت مواجه شود [۱۲ و ۱۳]. در راستای غلبه بر چالش‌های موجود در ساخت حسگرها، نانومواد به‌دلیل نسبت سطح به حجم زیاد، به‌عنوان گزینه مناسبی برای کاربرد در حسگرها به‌شمار می‌آیند، زیرا این مواد، دارای مکان‌های فعال‌تری می‌باشند که در شناسایی کوچک‌ترین غلظت‌های مولکول‌های هدف سودمند بوده و حساسیت حسگر را بهبود می-بخشند [۱۴ و ۱۵].

امروزه استفاده از نانوذرات اکسید فلزات مختلف، برای کاربرد در حسگرها بیشتر مورد توجه واقع شده است. نانوذرات سرامیکی جزو معمول‌ترین نانومواد می‌باشند که از آن‌جمله می‌توان به سرامیک‌های اکسید فلزی، نظیر اکسیدهای تیتانیوم، روی، آلومینیوم و آهن و نانوذرات سیلیکاتی اشاره نمود [۵ و ۱۱]. نانوذرات سرامیکی فلزی یا اکسید فلزی به‌وسیله نیروهای الکترواستاتیکی به یکدیگر چسبیده و به شکل پودر بسیار ریزی رسوب می‌کنند [۸]. زمانی که اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد، نسبت سطح مؤثر به حجم ذرات افزایش یافته، اثرات سطحی قوی‌تر شده و به تبع آن خواص کاتالیستی افزایش می‌یابد [۱۶]. بیشتر بودن تعداد اتم‌ها در سطح نانوذرات نیز موجب تغییر خواص فیزیکی آن‌ها می‌شود. برای مثال، از شکنندگی سرامیک‌هایی که به‌طور عادی بسیار شکننده‌اند، کاسته می‌شود. سرانجام، این فزونی یافتن سطح مؤثر، افزایش حلالیت را به‌دنبال دارد [۱۷]. اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات، تأثیر زیادی در کارایی و کاربرد آن‌ها دارد. ایجاد خواص آبدوستی و

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم چاپ شده توسط لیزر بر روی بستر انعطاف‌پذیر به‌عنوان لایه حساس به رطوبت استفاده شد که حساسیت حسگری $118/80 \text{ M}\Omega/\%RH$ و زمان پاسخ ۱۰ دقیقه‌ای را در محدوده رطوبت نسبی ۲۴-۹۰٪ دارا بود [۱۲]. در تحقیقی دیگر از نانوذرات فاز روتیل دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اکسید گرافن در حسگر رطوبتی استفاده کردند که در محدوده رطوبت نسبی ۹٪ تا ۹۰٪ زمان پاسخ و بازیابی ۲۸ و ۳۵ ثانیه‌ای حاصل شد [۱۱]. همچنین گروهی از محققین، فیلم‌های TiO_2 خالص و مس دوپ شده به روش سل-ژل تولید کردند و مشخص شد که نمونه‌های TiO_2 دوپ شده با مس، پاسخ بهتری به تغییرات رطوبت دارند [۱۰].

در سال ۲۰۲۲، گروهی از محققان یک حسگر رطوبتی با قابلیت کارکرد در محدوده رطوبت نسبی ۹۷-۱۱٪ طراحی کردند. در این تحقیق از قلم نانوکامپوزیتی متشکل از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم/نانوکریستال‌های سلولز استفاده شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که حسگر رطوبتی با محتوای ۶٪ وزنی از نانوکامپوزیت $\text{TiNP}^{\text{r}}/\text{CNC}^{\text{c}}$ عملکرد مطلوب با زمان پاسخ ۳۴ ثانیه‌ای و زمان بازیابی سریع ۱۸ ثانیه‌ای را از خود نشان می‌دهد [۲۰].

براساس مطالعاتی که از منابع علمی صورت گرفته است، حسگرهای مبتنی بر اکسید فلزی دی‌اکسید تیتانیوم زمان‌های پاسخ و بازیابی طولانی دارد، همچنین ساختار دی‌اکسید تیتانیوم مورد مطالعه در تحقیقات، اغلب ترکیبی از فاز روتیل و آناتاز است که پایداری شیمیایی اندکی دارد. برای رفع ایرادهای فوق، در این تحقیق از نانوذرات فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش هیدروترمال جهت تولید حسگر استفاده شد و تأثیر استفاده از این ماده بر حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی حسگر ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تهیه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

برای سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال نخست، ۲ g از پیش‌ماده تیتانیا (P25, Degussa AG) ساخت شرکت مرک (آلمان) به‌همراه ۷۰ mL از سدیم هیدروکسید ۱۰ نرمال (ساخت شرکت مرک آلمان) ترکیب و در اتوکلاو با دمای 130°C به‌مدت ۲۰ ساعت حرارت داده شد. پس از اتمام عملیات و خنک شدن، مخلوط حاصل توسط اسید نیتریک (۶۷٪) ۰/۱ نرمال (ساخت شرکت مرک) به‌منظور دست‌یابی به $\text{pH}=1/5$ شش‌شود داده شد [۱۱].

محلول نانوذرات خالص آناتاز با pH پایین مجدداً در داخل اتوکلاو در دمای 240°C به‌مدت ۱۲ ساعت تحت حرارت قرار گرفت. به‌منظور دست‌یابی به لایه‌نشانی مطلوب، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم حاصل باید به‌صورت خمیر مورد استفاده قرار گیرند. لذا برای به‌دست آوردن خمیر حاصله، ابتدا ماده آبکی به‌دست آمده از اتوکلاو صاف و خشک شد. سپس، ۰/۵ g از نانوذرات آناتاز با ۱۰۰ میکرو-لیتر از تریتون X-100 (ساخت شرکت مرک) و ۰/۲ g از پلی‌اتیلن گلیکول (PEG, Fluka, Mw = 20000) در ۳ mL از اسید استیک ۰/۱ مولار مخلوط شدند. سپس خمیر به‌دست آمده بر روی یک بستر (الکتروود شانه‌ای) به روش لایه‌نشانی تیغه‌ای آماده شد. در نهایت، بستر پوشش داده شده به آرامی تحت جریان هوا و به‌ترتیب در سه

آبگریزی، جزء روش‌های اصلاح شیمیایی نانوذرات محسوب می‌شوند [۱۸].

حسگرهای مبتنی بر اکسیدهای فلزی علاوه‌بر پایداری شیمیایی و مکانیکی، مزایای دیگری همچون حساسیت بالا، زمان پاسخ و بازیابی سریع‌تری را نیز دارند [۱۵]. در این بین، دی‌اکسید تیتانیوم به‌دلیل ویژگی‌های مطلوب، به‌صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. TiO_2 دارای پایداری دمایی عالی بوده و مقاومت بی‌نظیری در برابر نفوذ عوامل شیمیایی دارد. عدم سمیت و ارزان بودن از دیگر مزایای این ماده محسوب می‌شود.

حسگرهای رطوبتی مبتنی بر اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا به‌عنوان حسگرهای از نوع هدایت الکترونیکی بشمار می‌روند و عمدتاً در دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار گرفتند [۱]. از آنجایی که این حسگرها در دماهایی بسیار بیشتر از جذب فیزیکی آب کار می‌کنند، بنابراین مکانیسم هدایت الکتریکی آن‌ها فقط براساس جذب شیمیایی مولکول‌های بخار آب است [۵]. در واقع، این نوع بر اساس اهدای الکترون از مولکول‌های بخار آب به سطح اکسید فلزی نیمه‌هادی عمل می‌کند. بدین ترتیب که مولکول‌های آب روی سطح حسگر متراکم شده و موجب تشکیل لایه‌ای از آب می‌شوند که پروتون‌ها را قادر می‌سازد که به سطح حسگر مهاجرت کنند. در حالتی که تغییرات مقاومتی حسگر مدنظر باشد، لایه متخلخل روی ساختار الکترونی شکل، قرار داده می‌شود و در نتیجه حسگر به مقدار رطوبت واکنش نشان داده و مقاومت بین دو لایه رسانا را تغییر می‌دهد [۱۴]. در چنین مواردی، جذب شیمیایی بخار آب منجر به افزایش یا کاهش مقاومت حسگر مرتبط با نوع نیمه‌هادی می‌شود [۱۹].

در راستای بهبود خواص حسگرهای رطوبتی تحقیقات جامعی صورت گرفته است. در این بین، ژن چن^۱ و همکاران، در خصوص حسگرهای رطوبتی از نکته نظر مواد و مکانیزم عمل با توجه به ماده حساس آن مطالعاتی را سازمان‌دهی کرده‌اند. نانوذرات آلومینیوم اکسید در این مطالعه به‌دلیل خصوصیاتش کانون توجه بوده است. این پژوهشگران با استفاده از این نانوذره موفق به ساخت حسگری شده‌اند که زمان پاسخ آن تنها ۵ ثانیه است [۵].

کوانگ^۲ و همکارانش به بررسی حسگر رطوبتی با استفاده از نانو سیم اکسید قلع، پرداخته‌اند [۲۰]. یافته‌های این پژوهشگران نشان می‌دهد استفاده از نانواکسید قلع، حسگری با زمان پاسخ ۱۲۰ تا ۱۷۰ ثانیه‌ای و زمان بازیابی ۲۰ تا ۶۰ ثانیه‌ای را در محدوده رطوبت نسبی ۳۰ تا ۹۰٪ عرضه می‌کند.

گروهی از محققین در خصوص تأثیر دو عامل دما و افزودن نانوذرات اکسید مس بر روی حسگر رطوبتی که با نانوذرات اکسید روی آرایه شده، تحقیق کرده‌اند [۱۹]. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که با افزودن اکسید مس به همراه ۲۵ درصد از اکسید روی، حسگر مناسب عمل کرده و حساسیت آن به $12 \text{ M}\Omega/\%RH$ می‌رسد [۱۹]. در تحقیقی صورت گرفته توسط گروهی از محققین، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با روش اکسیداسیون آندی تهیه و در دماهای مختلف کلسینه شد و نتایج نشان داد که نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و در محدوده رطوبت نسبی از ۱۱ تا ۹۵٪ دارای حساسیت $61/6 \text{ K}\Omega/\%RH$ - و به‌ترتیب زمان پاسخ و بازیابی ۱۰۰ و ۱۹۰ ثانیه‌ای است [۹]. در یک بررسی، از

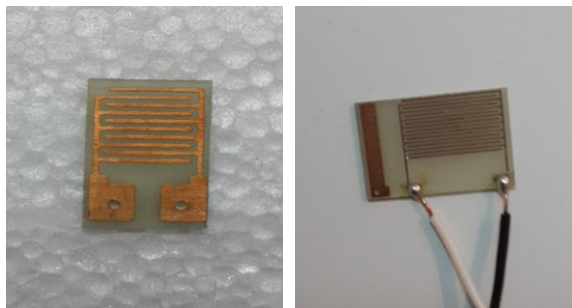
³ Titanium dioxide nanoparticles

⁴ Cellulose nanocrystals

¹ Zhi Chen

² Qin Kuang

مشخصات حسگر بهره گرفته شد. 1000AUSeries و سیگنال ژنراتور GDS-3000Series در روند تعیین

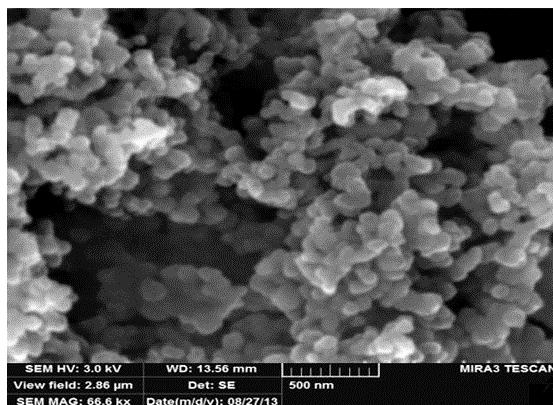


شکل ۳. مدارهای شانه‌ای تهیه شده برای ساخت حسگر پیش از عملیات لایه نشانی

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- آنالیزهای میکروسکوپی و طیف‌نگاری

شکل ۴، نشان‌دهنده تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات سنتز شده است. با بررسی تصاویر به‌دست آمده از سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم مشخص شد که میانگین اندازه نانوذرات حاصل در حدود ۲۷۰ نانومتر بوده و توزیع اندازه ذرات در محدوده ۱۵۰ تا ۴۵۰ نانومتر هستند.



شکل ۴. تصویر SEM نانوذرات سنتز شده دی‌اکسید تیتانیوم فاز آناتاز

۳-۲- بررسی توزیع اندازه‌ی ذرات حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۵، نمودار توزیع اندازه ذرات به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد که از آنالیز تصاویر SEM به کمک نرم افزار ImageJ 1.52v استخراج شده است. در این شکل مشخص است که گستره توزیع اندازه ذرات ۱۵۰ تا ۴۵۰ نانومتر است. همچنین، میانگین اندازه ذرات برابر با ۲۷۰ نانومتر به‌دست آمده است. انحراف معیار نیز برابر با $0.9/6 \pm$ بوده که نشان‌دهنده توزیع مناسب اندازه نانوذرات است.

دمای ۱۵۰، ۳۲۰ و ۵۰۰ °C درجه به‌مدت ۱۵، ۱۰ و ۳۰ دقیقه دقیقاً حرارت داده شد تا مواد جانبی زدوده شده و لایه نانوذرات خالص آناتاز تیتانیا به جا ماند [۱۳]. در شکل ۱، تصویر نانوذرات خالص فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم به‌دست آمده نشان داده شده است.



شکل ۱. تصویر نانوذرات آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم (الف) نانوذرات سنتز شده و خمیر دی‌اکسید تیتانیوم تهیه شده (ب) خمیر دی‌اکسید تیتانیوم لایه‌نشانی شده بر روی الکتروود شانه‌ای

۲-۲- طراحی و ساخت دستگاه اندازه‌گیری حسگر رطوبت

جهت ارزیابی حسگر در رطوبت‌های مختلف و بررسی عملکرد آن، مطابق شکل ۲، سیستمی متشکل از یک جعبه شیشه‌ای آماده شد و در داخل آن دو رطوبت‌سنج آنالوگ و یک رطوبت‌سنج دیجیتال مرجع SHT10 قرار گرفت به منظور تنظیم درصد رطوبت (جهت ورود و خروج بخار) لوله‌ای تعبیه شد. در ادامه، حسگر آماده شده در داخل جعبه قرار گرفت و توسط سیم خروجی به دستگاه Sama 500 متصل شد. پس از ایجاد بخار و ورود آن توسط لوله تعبیه شده، مقدار رطوبت افزایش یافت که مقدار آن توسط دستگاه کالیبره شده و قابل مشاهده بود. جهت کاهش مقدار رطوبت، از پمپ خلاء و مکش هوا استفاده شد.



شکل ۲. مجموعه تجهیزات به‌کار رفته برای بررسی عملکرد حسگر رطوبت

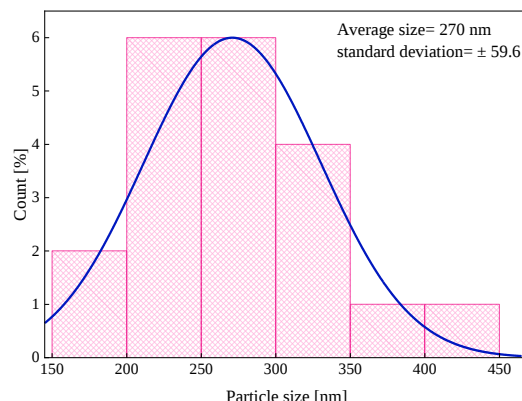
۳-۲- طراحی الکتروود شانه‌ای

به‌منظور تهیه الکتروود شانه‌ای، مدارهای مورد نظر طراحی شدند. مدار طراحی شده بر روی طلق‌های مخصوص بر روی زیرلایه (فیبر مسی) چاپ شدند که مدارهای آماده‌سازی شده از جنس مس بودند. در شکل ۳، تصاویری از مدارهای الکتروود شانه‌ای نشان داده شده است. تغذیه مدارهای الکترونیکی توسط منبع تغذیه سوئیچینگ Megatek-30V و تست حسگر توسط دستگاه ولتاژمتری چرخه‌ای (CV) مدل Sama 500 انجام پذیرفت. همچنین، از مولتی-متر دیجیتال Modern Digital Multimeter GDM-356/451 و اسیلوسکوپ دیجیتال Digital Storage Oscilloscope GDS- مدل

⁵ Switching

اندازه‌گیری زمان پاسخ ابتدا از رطوبت ۲۰٪، پله‌های ۲۰ درصدی مشخص کرده و زمان رسیدن به این مقادیر با نمودار معلوم می‌شود.

زمان بازیابی نیز مدت زمانی است که حسگر بعد از رسیدن به حالت پایدار و در صورت کاهش مقدار رطوبت به ۹۰٪ خروجی خود در حالت اولیه باز می‌شود. برای اینکه اطلاعات دقیقی از زمان پاسخ‌دهی حسگر ارایه شود، مطابق شکل ۶، حسگر را به کمک یک شیر برقی مورد آزمایش قرار گرفت تا زمان پاسخ و بازیابی با دقت بالایی ثبت و گزارش شود. همانگونه که در شکل ۷ مشخص است، زمان پاسخ از رطوبت ۴۰ الی ۹۰٪ در حدود ۲ ثانیه است که پاسخ مناسبی برای حسگر تلقی می‌شود. همچنین زمان بازیابی در این محدوده از رطوبت تقریباً ۴/۵ ثانیه به‌دست آمده است که در مقایسه با زمان پاسخ مقدار بزرگتری است. مقادیر به‌دست آمده برای هریک از زمان‌های پاسخ و بازیابی نسبت به نمونه‌های گزارش شده در مراجع پیشین بهبود ۹۸ درصدی را نشان می‌دهد [۲۴ و ۲۵].



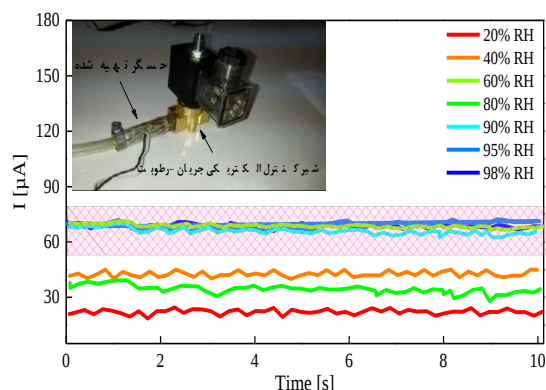
شکل ۵. نمودار توزیع اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده‌ی اکسید تیتانیوم-فاز آناتاز (گستره توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم‌افزار ImageJ 1.52v استخراج شده است).

۳-۳-۳ نتایج ارزیابی عملکرد حسگر رطوبتی

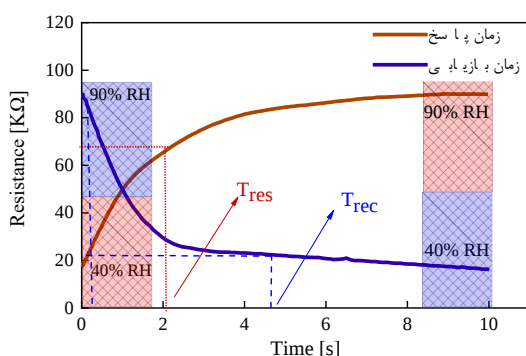
۳-۳-۳-۱ پاسخ زمانی حسگر

در شکل ۶، نمودار پایداری پاسخ حسگر با گذر زمان برای درصد رطوبت‌های مختلف، ثبت شده توسط دستگاه Sama 500 با تکنیک CPC، با اعمال ولتاژ ثابت ۵ ولت و اندازه‌گیری جریان حسگر آورده شده است. در روند تهیه این نمودارها، یک ولتاژ ثابت ۵ ولت به دو سر حسگر در رطوبت تثبیت شده اعمال کرده و مقدار جریان سنسور را به‌دست آورده که مقدار مقاومت از این روش برای هر مقدار رطوبت قابل محاسبه است. براساس نمودارهای شکل ۵، ناپایداری ناچیزی در خروجی برای درصد رطوبت‌های مختلف مشاهده می‌شود که در بدترین شرایط این ناپایداری در محدوده ۸۰-۶۰٪ و کمتر از ۳٪ است. علت این تغییر اندک (کمتر از ۳٪) در جریان حسگر، اثرات خازنی است [۱۳]. زیرا باتوجه به ماهیت مواد استفاده شده در ساخت حسگر، بخش از ولتاژ اعمالی می‌تواند روی حسگر شارژ و دشارژ شود و سبب ناپایداری خروجی شود [۲۱ و ۲۲]. باتوجه به مقدار ناچیز انحراف از مقدار اصلی، بنظر می‌رسد نتایج به‌دست آمده رضایت بخش باشد. برای بررسی مقاومت، در درصدهای بالا از مقیاس‌های کوچک‌تر و با گام‌های ۲۰٪ استفاده شد. نمودارهای به‌دست آمده در شکل ۵، مقدار جریان و مقاومت حسگر را در محدوده رطوبت نسبی ۲۰-۹۸٪ مشخص می‌کنند.

مطابق شکل ۶، مقدار جریان در رطوبت ۲۰ و ۴۰٪ به ترتیب برابر ۲۲ و ۴۴ μA است. همچنین، پایداری حسگر در این بازه زمانی بسیار مطلوب است. با درنظر گرفتن این نکته که میزان رطوبت محیط بالای ۲۰٪ است، پس، برای دستیابی به رطوبت ۲۰٪ از پمپ خلاء استفاده شد. میزان جریان برحسب رطوبت نسبی ۶۰ و ۸۰٪ به میزان ۶۹ و ۷۲ μA حاصل شده است و نوسان ۵ درصدی در مقدار جریان مشاهده می‌شود که ممکن است ناشی از واکنش نانوذرات و عدم تثبیت شرایط برهم‌کنش نانوذرات با آب باشد. همچنین میزان جریان در رطوبت نسبی ۹۰٪ برابر ۸۰ μA است. بر-اساس نتایج حاصل، مشخص شده است که جریان تثبیت یافته برابر ۸۳ μA است که بیانگر قرارگیری حسگر در حالت اشباع است. پاسخ زمانی حسگر نشانگر مدت زمانی است که حسگر، در پاسخ به افزایش رطوبت از ۲۰٪ به ۹۸٪ را نشان می‌دهد [۲۳]. لذا برای

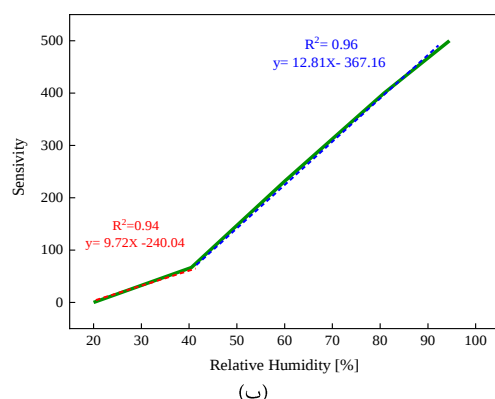
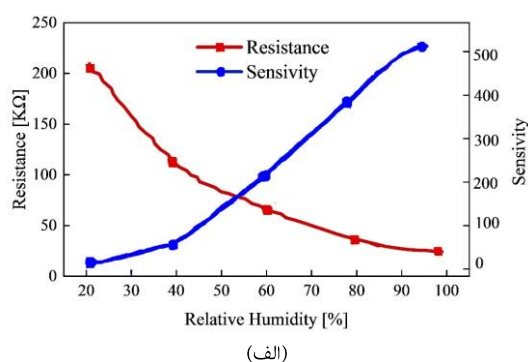


شکل ۶. نمودار عملکرد حسگر با گذر زمان در رطوبت‌های مختلف، اندازه‌گیری شده با اعمال ولتاژ ثابت ۵ ولت (شکل درج شده: مجموعه حسگر با استفاده از شیر الکتریکی کنترل جریان رطوبت است).



شکل ۷. زمان پاسخ و بازگشت حسگر رطوبتی تهیه شده از فاز آناتاز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم. T_{rec} و T_{res} به ترتیب زمان‌های پاسخ و بازیابی هستند.

نتیجه گرفت که بالاترین حساسیت حسگر در رطوبت نسبی ۹۸-۴۰٪ برابر با ۱۲/۸۱ است و زمان پاسخ و بازیابی سریعتر حسگر تهیه شده در این پژوهش بهبود ۹۸ درصدی، نسبت به سایر مراجع داشته و پایداری طولانی مدت و پاسخ خطی در این محدوده از رطوبت نسبی در به کارگیری نانوذرات آنتاز TiO_2 با خلوص بالا حاصل شده است. پس نتایج بیانگر این نکته است که اتصال بار از مولکولهای آب به نانوساختار TiO_2 نقش کلیدی را در مکانیسم حسگر ایفا می کند [۲۴].



شکل ۸. نمودار تغییرات مقاومت در مقابل رطوبت نسبی و نمودار تابع کار حسگر تهیه شده با نانوذرات فاز آنتاز دی اکسید تیتانیم: الف) تغییرات مقاومت محدوده رطوبت نسبی ۹۸-۲۰٪ ب) نمودار تابع کار در محدوده رطوبت نسبی ۴۰-۹۸ و ۲۰-۴۰٪

تغییرات مقاومت الکتریکی به رطوبت نسبی برای حسگر ساخته شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیم در شکل ۸ آورده شده است. در این شکل محور افقی، نشان دهنده رطوبت نسبی و محور عمودی، بیانگر مقاومت اهمی حسگر است. همانطور که مشاهده می شود، مقاومت در رطوبت های کمتر از ۲۰٪، بسیار بالا بوده و در حدود $220 \text{ K}\Omega$ است. با افزایش رطوبت محیط، به ۳۰٪، مقاومت اولیه با افت شدیدی مواجه شده است. مقدار تغییرات مقاومت در حدود ۵۰٪ مقدار اولیه بوده و در رطوبت نسبی ۴۰٪، مقاومت حسگر به حوالی $90 \text{ K}\Omega$ کاهش یافته است. این کاهش تدریجی مقاومت الکتریکی حسگر، با افزایش رطوبت نسبی تا ۹۸٪ ادامه یافته است. دلیل این کاهش را می توان به عدم انحلال و واکنش اکسید فلزات قلیایی نظیر دی اکسید تیتانیم و تغییر بار سطحی نسبت داد [۲۶]. در رطوبت نسبی ۹۵٪، مقاومت الکتریکی به عدد صفر نزدیک شده است که نشان دهنده پدیده اتصال کوتاه در این محدوده از رطوبت است. از آنجایی که عواملی نظیر مقاومت و حساسیت، به عنوان تابعی از رطوبت نسبی هستند [۲۷]، لذا در شکل ۸ الف، مقادیر مقاومت و حساسیت در محدوده رطوبت نسبی ۹۸-۲۰٪ در قالب نمودار آورده شده است. در شکل ۸ ب نیز نمودار تابع کار (حساسیت و خطیت) نشان داده شده است. از آنجایی که حسگرها دارای مقاومت اولیه ای می باشند که تغییرات مقاومت لحظه ای آن در برابر عامل خارجی (که در این پژوهش رطوبت نسبی است)، اندازه گیری می شود. بنابراین نسبت مقاومت در هوای خشک به مقاومت در هوای مرطوب به عنوان حساسیت تعریف می شود [۲۲]. از این رو، مقادیر حساسیت حسگر در دو محدوده رطوبت ۴۰-۲۰ و ۹۸-۴۰٪ مورد مطالعه قرار گرفته است. مطابق شکل، حساسیت حسگر یک افزایش تقریباً خطی با رطوبت نسبی اعمال شده دارد که در مورد مقادیر بالای رطوبت نسبی، شیب صعود آن بیشتر است. برازش خطی برای داده ها این نمودار ($R^2=0.96$) می دهد مقدار شیب در بازه رطوبتی ۴۰-۲۰٪ تا ۹۸-۴۰٪ از ۹/۷۲ به ۱۲/۸۱٪ افزایش می یابد که بیانگر افزایش حساسیت حسگر در پی تشدید رطوبت است. از سویی دیگر، رابطه بین مقاومت و حساسیت نمونه روند معکوسی دارد. افزایش پاسخ حسگر با مقادیر رطوبت نسبی را می توان به افزایش تعداد مکان های فعال برای جذب آب به دلیل افزایش فضای خالی اکسیژن در محل شبکه TiO_2 و در نتیجه کاهش شدید مقاومت حسگر نسبت داد [۲۵]. مشخصه های مهم حسگر تهیه شده در جدول ۱ به طور خلاصه آورده شده است. همچنین نتایج سایر پژوهش های مرتبط نیز در این جدول خلاصه شده است. با مقایسه بین نتایج تحقیق حاضر با سایر کارهای پژوهشی می توان

جدول ۱: مقایسه مشخصه‌های مهم حسگر رطوبتی تهیه شده بامراجع پیشین

مرجع	زمان بازیابی زمان پاسخ (ثانیه)	خطیت (R ²)	حساسیت (R _{air} /R _{humidity} / %RH)	محدوده رطوبت نسبی (%)	نوع حسگر
[۲۴]	۱۲۰	۰/۹۹	۱۱/۲	۲۴-۹۰	نانوذرات فاز آناز و روتیل دی‌اکسید تیتانیم
[۲۶]	۳۵	۰/۹۳	۶/۶۳	۹-۹۰	نانوکامپوزیت گرافن/ دی‌اکسید تیتانیم فاز روتیل
[۲۳]	۱۹۰	۰/۹۵	۴/۵۶	۱۱-۹۵	فیلم نازک نانوتیوب دی‌اکسید تیتانیم
[۲۰]	۱۸	۰/۹۸	۹/۷	۱۱-۹۷	فیلم نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیم/نانوکریستال سلولز
[۲۵]	۲۹۰	-	-	۲۰-۹۰	نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم
پژوهش حاضر	۴/۵	۰/۹۶	۱۲/۸۱	۲۰-۹۰	نانوذرات آناز دی‌اکسید تیتانیم

تیتانیم فعالیت شیمیایی بالایی را در جذب بخار آب از خود نشان می‌دهد [۳۰ و ۳۱]. در این واکنش تعدادی از مولکول‌های آب در اطراف هر ذره از اکسیدها همانند اکسید تیتانیم قرار گرفته و با سطح ذرات برهم‌کنش می‌دهند و گونه‌هایی مانند $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})$ ایجاد می‌کنند. البته شناسایی این گونه‌ها به روش‌های حساس و با دقت زیاد نیاز دارد. برای این کار، محققان از تکنیک فوتوالکتریک

۳-۳-۳- برهم‌کنش نانو ذرات دی اکسید تیتانیم و آب
اکسید برخی فلزات قلیایی همانند Na_2O , CaO در آب حل شده و واکنش‌های سریعی با آب می‌دهند [۱۰] ولی برخی دیگر از اکسیدها مانند TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 قادر به انحلال در آب نبوده و واکنشی با آن نمی‌دهند. نتیجه این برهم‌کنش‌ها، تغییر بار سطحی این ذرات است [۲۸ و ۲۹]. با این وجود دی‌اکسید

به عنوان مثال، مطابق شکل ۹، برای TiO_3H_2 که حاصل برهم‌کنش TiO_2 با یک مولکول آب است سه ساختار ترسیم شده است و انرژی‌های هر کدام از ساختارها را به دست آورده‌اند. انرژی‌های هر کدام از این ساختارها را با انرژی‌های عملی که از طریق طیف-سنجی فوتوالکترون به دست آمده است، مقایسه شده است [۳۲]. نتیجه آنکه انرژی دو تا ساختار اول با انرژی‌های عملی تطابق دارد [۳۴]. پس احتمال اینکه TiO_3H_2 به صورت ساختار سوم وجود داشته باشد ممکن نیست، یعنی برهم‌کنش آب با TiO_2 به صورت پیوند هیدروژنی نیست بلکه از طریق تفکیک آب و به صورت گروه‌های هیدروکسیل است. در ادامه، برهم‌کنش TiO_2 با دو تا مولکول آب مورد بررسی قرار گرفته که نتیجه آن گونه اول یعنی دو مولکول آب تفکیک شده و به صورت گروه‌های هیدروکسیل به Ti وصل شده‌اند. نتیجه برهم‌کنش TiO_2 با ۳ مولکول آب، ایجاد پایدارترین ساختار به این صورت است که یک مولکول آب با $\text{Ti}(\text{OH})_4$ پیوند هیدروژنی می‌دهد. همچنین، نتیجه برهم‌کنش وقتی ۴ مولکول آب تشکیل $\text{TiO}_4\text{H}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ است. بدین ترتیب که، در ساختار، ۲ هسته $\text{Ti}(\text{OH})_4$ وجود دارد. در مورد دو گونه آخر یعنی $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5$ ، $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ بار منفی علاوه بر اینکه روی هسته $\text{Ti}(\text{OH})_4$ وجود دارد، بلکه بر روی مولکول آبی که به طور مستقیم به Ti وصل شده است نیز بار منفی وجود دارد. با توجه به مطالب ذکر شده نتیجه‌ای که حاصل می‌شود بدین ترتیب است که هرچه گستره رطوبت وسیع‌تر باشد، میزان برهم‌کنش نانوذرات اکسید فلزی با آب و نیز تعداد لایه‌های جذب بیشتر شده و به تبع آن میزان نظم لایه و حرکت آزادانه پروتون در مسیر، بهبود یافته و پیوند هیدروژنی قوی‌تری برقرار می‌شود [۳۵].

- [25] I. Cappelli, A. Fort, A. Lo Grasso, E. Panzardi, M. Mugnaini, V. Vignoli, *Chemosensors*, 8, 89, (2020).
- [26] L. Sun, A. A. Haidry, Q. Fatima, Z. Li, Z. Yao, *Materials Research Bulletin*, 99, 124-131, (2018).
- [27] A. Farzaneh, A. Mohammadzadeh, M. D. Esrafil, O. Mermer, *Ceramics international*, 45, 8362-8369, (2019).
- [28] H. Tributsch, M. Calvin, *Photochem. Photobiol*, 14, 95-112, (2001).
- [29] E. Zampetti, S. Pantalei, A. Pecora, A. Valletta, L. Maiolo, A. Minotti, A. Bearzotti, *Sensors and Actuators B: chemical*, 143, 302-307, (2009).
- [30] M.T.S. Chani, K.S. Karimov, F.A. Khalid, S.A. Moiz, *Solid state sciences*, 18, 78-82, (2013).
- [31] M. Zhang, T. Ning, S. Zhang, Z. Li, Z. Yuan, *Materials science in semiconductor processing*, 17, 149-154, (2014).
- [32] C. Y. Lee, G. B. Lee, *Sensor letters*, 3, 1-15, (2005).
- [33] Li. Ren-Zhong Xu. Hong-Guang, *The journal of chemical physics*, 139, 184303, (2013).
- [34] B. Rakesh, N. Sharma, R. Nagar, V. Dhongade, K. Daware, S. Gosavi, *Advances in natural sciences: Nanoscience and nanotechnology*, 12, 045010, (2021).
- [35] B. Darazereshki, H. mokhtari, F. ostovari, *Nanoscale*, 7, 55-59, (2020).
- [4] Z. Li, J. Wang, Y. Xu, M. Shen, C. Duan, L. Dai, Y. Ni, *Carbohydrate Polymers*, 270, 118385, (2021).
- [5] A. Karimzad Ghavidel, M. Mahdavinia, G. Kiani, *DonyayeNano*, 18, 28-42, (2022).
- [6] T. Delipinar, A. Shafique, M. S. Gohar, & M.K. Yapici, *ACS omega*, 6, 8744-8753, (2021).
- [7] C. Lv, C. Hu, J. Luo, S. Liu, Y. Qiao, Z. Zhang, A. Watanabe, *Nanomaterials*, 9, 422, (2019).
- [8] T. Delipinar, A. Shafique, M.S. Gohar, M. K. Yapici, *ACS omega*, 6, 8744-8753, (2021).
- [9] Z. Duan, Q. Zhao, S. Wang, Z. Yuan, Y. Zhang, X. Li, H. Tai, *Sensors and Actuators B: chemical*, 305, 127534, (2020).
- [10] A. Kopic, A. Tsirou, P.G. Verdini, S. Carrara, *IEEE sensors journal*, 20, 10335-10344, (2020).
- [11] J. J. Steele, M. T. Taschuk, M.J. Brett, *IEEE sensors journal*, 8, 1422-1429, (2008).
- [12] O. Arrizabalaga, J. Velasco, J. Zubia, I. S. de Ocariz, J. Villatoro, *J. Sensors and Actuators B: chemical*, 297, 126700, (2019).
- [13] A. Sun, Z. Li, T. Wei, Y. Li, P. Cui, *Sensors and Actuators B: chemical*, 142, 197-203, (2009).
- [14] K. Xu, C. Fu, Z. Gao, F. Wei, Y. Ying, C. Xu, G. Fu, *Instrumentation science & technology*, 46, 115-145, (2018).
- [15] D. Nunes, A. Pimentel, A. Gonçalves, S. Pereira, R. Branquinho, P. Barquinha, R. Martins, *Semiconductor science and technology*, 34, 043001, (2019).
- [16] T. A. Blank, L. P Eksperiandova, K. N. Belikov, *Sensors and Actuators B: chemical*, 228, 416-442, (2019).
- [17] Y. Guo, W. Zhao, *Analyst*, 144, 388-395, (2019).
- [18] S. Sakamoto, I. Hamachi, *Analytical sciences*, 35, 5-27, (2019).
- [19] Y. Gawli, S. Badadhe, A. Basu, D. Guin, M. V. Shelke, S. Ogale, *Sensors and Actuators B: chemical*, 191, 837-843, (2014).
- [20]
- [21] Q. Kuang, C. Lao, Z. L. Wang, Z. Xie, L. Zheng, *Journal of the American chemical society*, 129, 6070-6071, (2007).
- [22] Z. Chen, C. Lu, *Sensor letters*, 3, 274-295, (2005).
- [23] B. C. Yadav, *Department of physics*, 226007, (2010).
- [24] Y. Zhang, W. Fu, H. Yang, Q. Qi, Y. Zeng, T. Zhang, G. Zou, *Applied surface science*, 254, 5545-5547, (2008).

Fabrication and Optimization of Humidity Sensor Based on Titanium Dioxide Nanoparticles

Mahsa Mahdavinia¹, Vahid Niapak², Gholamreza Kiani^{1*}, Ayub Karimzad Ghavidel³

¹ Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz

² Department of Nanotechnology Engineering, Faculty of Electrical and Computer Engineering, University of Tabriz, Tabriz

³ Department of Mechanical Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran

Abstract

The aim of this research is to fabricate a humidity sensor based on stable nanoparticles of anatase phase of titanium dioxide, for improving its characteristics such as sensitivity, response time and recovery. For this purpose, titanium dioxide nanoparticles were synthesized by hydrothermal method, then the structural characteristics of the prepared nanostructure were examined by a scanning electron microscope. The results showed that the synthetic titanium dioxide is in the form of spheres with the average dimension of 270 nm. To prepare the humidity sensor, the prepared nanoparticles were deposited on interdigitated electrode using the blade deposition method. The research's findings indicated that the sensitivity of the prepared anatase phase sensor is $12.81 R_{air}/R_{Humidity}/\%RH$ in the relative humidity range of 40-98%, improved 14% compared to the previous ideal sample which was based on rutile phase and anatase. Also, the response and recovery times of this sensor were measured as 2 and 4.5 seconds, respectively, which were 14 and 7 times higher than the previous samples.

Keywords: Humidity sensor, Metal oxide nanoparticles, Anatase phase, Titanium oxide nanoparticles