ساخت نانوکامپوزیت اکسید گرافن آلاییده با سیلیکون و بررسی کارایی آن در یک حسگر مقاومتی برای شناسایی گاز متانول در دمای اتاق

زهرا آهنگر دارابی[1]؛ محمد اکبرزاده پاشا[1]

[1] گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده

در مطالعه حاضر، نانو کامپوزیتی از صفحات اکسید گرافن آلاییده با سیلیکون با یک روش شیمیایی ساده سنتز و بعنوان لایه حسگر در یک حسگر گاز مقاومت شیمیایی برای تشخیص گاز متانول در دمای اتاق استفاده شد. خواص ساختاری و ویژگیهای فیزیکی-شیمیایی نانوکامپوزیت با روشهای مشخصه‌یابی مختلف از جمله پراش پرتو ایکس(XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی(FESEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش(UV-Vis) ، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FTIR)، رامان (Raman) و تعیین سطح ویژه (BET) بررسی شد. بررسی‌های ریزساختاری بهمراه نتایج پراش پرتو ایکس و نگاشت عنصری نشان داد که آلایش سیلیکون بر روی صفحات اکسیدگرافن به خوبی صورت گرفته است. خواص حسگری این کامپوزیت، تحت غلظت‌های مختلف گاز متانول در دمای اتاق، فشار محیط و رطوبت نسبی ۳۵٪ مورد بررسی قرار گرفت. حسگر ساخته شده مقادیر پاسخ مناسب و زمان پاسخ کوتاه ۵ ثانیه را به متانول در دمای اتاق نشان داد. نتایج کار حاضر، امکان طراحی و استفاده از حسگرهای مبتنی بر کامپوزیت‌های ساده گرافنی را در کاربردهای واقعی در دسترس قرار می‌دهد.

Synthesis of silicon-doped graphene oxide nanocomposite and investigation of its performance in a resistive sensor for detecting methanol gas at room temperature

Zahra Ahangar Darabi[1]; Mohammad Akbarzadeh Pasha[1]

[1] *Department of Solid-state Physics, Faculty of Basic Science, University of Mazandaran, Babolsar, Iran,*

Abstract

In the present study, a nanocomposite of silicon-doped graphene oxide sheets was synthesized by a simple chemical method and used as a sensor layer in a chemi-resistive gas sensor to detect methanol gas at room temperature. Structural properties and physico-chemical characteristics of nanocomposite were investigated by different characterization methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (FESEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX), visible-ultraviolet spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman and evaluation of specific surface area (BET). Microstructural investigations along with X-ray diffraction results and elemental mapping showed that silicon contamination was well done on the graphene oxide sheets. The sensing properties of this composite were investigated under different concentrations of methanol gas at room temperature, ambient pressure and relative humidity of 35%. The fabricated sensor showed good response values and a short response time of 5 seconds to methanol at room temperature. The results of the present work make it possible to design and use sensors based on simple graphene composites in real applications.

PACS No.

مقدمه

گازهای آلاینده و ترکیبات آلی فرار به دلیل تولید مداوم از فعالیت‌های طبیعی و انسانی، نیاز به نظارت و کنترل دائمی دارند. این گازها می‌توانند از مصالح ساختمانی، مبلمان و لوازم خانگی نیز آزاد شوند. امروزه استفاده از حسگرهای گاز مقاومتی به دلیل ویژگی‌هایی مانند پایداری در شرایط سخت، مصرف انرژی کم، ساخت ساده، اندازه کوچک و اتصال آسان با اینترنت اشیاء، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است [۱]. گرافن و مشتقات آن دارای بالاترین نسبت سطح به حجم در میان مواد نانوساختار، نویز کم، رسانایی الکتریکی بالا و ظرفیت جذب فوق‌العاده هستند و به دلیل انعطاف پذیری بالا، می‌توانند به عنوان یک ماده‌ی سازگار با دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر و پوشیدنی در حسگرهای گاز استفاده شوند [۲]. از طرفی بازیابی آهسته، میزان پاسخ نسبتا کم آن‌ها و تجمع برگشت ناپذیر صفحات یک مانع اصلی برای استفاده از گرافن در حسگرهای گاز است. جهت بهبود پاسخ حسگر، جلوگیری از تجمع ذرات و حفظ دمای کاری پایین، به جای گرافن خالص، می‌توان از کامپوزیت‌های نانوساختار گرافن‌پایه بهره برد[۳]. آلایش گرافن با هترو اتم‌هایی مانند بور و نیتروژن به دلیل اندازه اتمی مشابه با اتم کربن، می‌تواند به‌عنوان یک راهبرد موثر برای ایجاد نقص و تنظیم خواص فیزیکی، شیمیایی و الکترونیکی گرافن مورد استفاده قرار

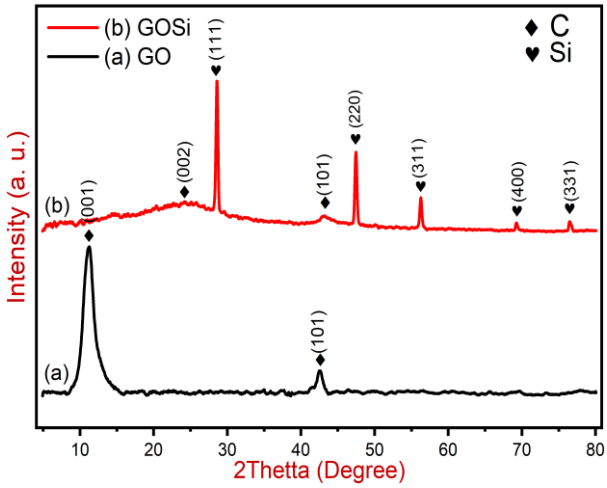
گیرد. این آلایش می‌تواند تغییراتی را در انرژی جذب و فاصله بین اتم‌های ماده جاذب و مولکول‌های گاز جذب شونده ایجاد کند و موجب افزایش مکان‌های جذب مولکول‌های گاز از طریق ایجاد نقص شود و در نتیجه، حساسیت را در تشخیص گاز بهبود بخشد[٤]. در مطالعات اخیر از نانوصفحات گرافن آلاییده شده‌ی هم‌زمان با B و N برای سنجش گاز NO_2 [٥] و نانوصفحات گرافن آلاییده با Si برای سنجش گاز NO_x در دمای اتاق استفاده‌شده‌است [٦]. متانول، یک ترکیب آلی فرار است که در صنایع مختلف شیمیایی، داروسازی و زیست پزشکی بسیار بکار میرود. متانول می‌تواند در فرآیند متابولیک باعث تولید فرمالدئید و اسید فرمیک شود و با تجمع در بدن، به سلامتی آسیب برساند. غلظت بیش از ٢٠٠ppm متانول در محیط، مشکلات جدی را برای سلامتی ایجاد می‌کند. لذا ساخت یک حسگر متانول کارآمد که قابلیت تشخیص در دمای محیط را داشته باشد، بسیار حائز اهمیت است[٧]. در این تحقیق، ما نانوصفحات اکسیدگرافن آلاییده با Si را با یک روش شیمیایی ساده سنتز کردیم. حسگرگاز مبتنی بر این نانوکامپوزیت، توانایی بسیار خوبی را در تشخیص متانول با حساسیت بالا در دمای اتاق نشان داد.

بخش تجربی

روش متداول اصلاح شده‌ی هامرز برای سنتز اکسید گرافن(GO) استفاده شد. ١ گرم پودر گرافیت و ٠/٥ گرم سدیم نیترات به ٢٣ میلی‌لیتر سولفوریک اسید اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی در حمام یخ قرار گرفت. بعد از نیم ساعت، ٣ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به محلول اضافه شد و رنگ محلول از مشکی به سبز تیره تغییر یافت. محلول بمدت ٥ ساعت در حمام یخ بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. ٣ گرم پتاسیم پرمنگنات مجددا به آرامی به محلول اضافه شد. سپس بشر حاوی محلول از حمام یخ خارج شد و مجددا روی همزن به مدت ١٢ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت. در ادامه ٤٠ میلی لیتر آب مقطر به آرامی به بشر اضافه شد. واکنش با ریختن ١ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید٣٠٪ به صورت قطره قطره در محلول نهایی پایان یافت. محلول بدست آمده سانتریفیوژ و رسوب حاصل با هیدروکلریک اسید ٥ مولار و آب مقطر شست‌و شو داده شد. در نهایت رسوب قهوه‌ای رنگ اکسید گرافن بمدت ١٨ ساعت در آون در دمای ٦٠ C^o خشک شد. برای سنتز اکسید گرافن آلاییده با سیلیکون (GOSi) ابتدا ٠.٥ گرم اکسید گرافن بدست آمده در مرحله قبل به ١٤ میلی لیتر دی‌متیل فرمامید اضافه شد و به مدت ٣٠ دقیقه در دمای ٦٠ C^o تحت اولتراسونیک قرار گرفت تا سوسپانسیون GO به دست آید. با افزودن ٠/٠٢ گرم پودر سیلیکون، سوسپانسیون در دمای ٥٠ C^o در ٨٠٠ دور در دقیقه بمدت ٢ ساعت هم زده شد و سپس سانتریفیوژ و رسوب حاصل با آب مقطر شست و شو گردید. سرانجام در آون بمدت ٦ ساعت و دمای ٨٠ C^o خشک شد. پودر نانوکامپوزیت فوق(GOSi) در اتانول پراکنده و با قطره چکان روی الکترود شانه‌ای از جنس پلاتین بر بستر زیرلایه شیشه‌ای منتقل گردید و تغییر مقاومت آن به عنوان لایه حسگری در یک حسگر گاز مقاومتی (سری Nano GST-300 در شرکت Solarsense) اندازه گیری شد.

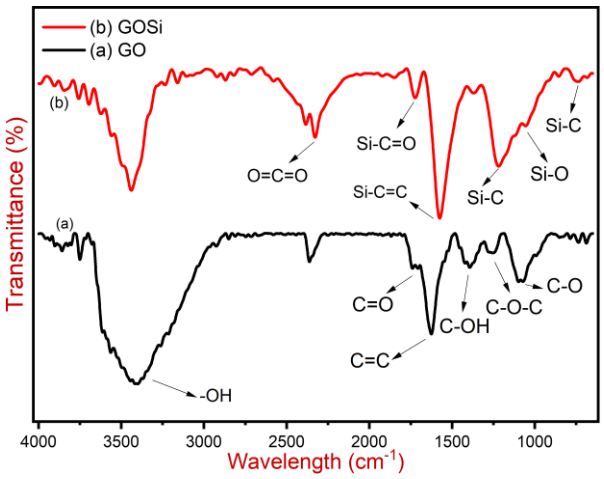
بحث و نتایج

شکل ١ الگوی پراش پرتو ایکس اکسید گرافن خالص و آلاییده با سیلیکون را نشان میدهد. در شکل ١(a) یک قله در 2θ برابر ١١/٢٧ مشاهده می‌شود که معرف پراش از صفحه (٠٠١) اکسید گرافن است [٨]. شکل ١(b) الگوی پراش GOSi را نشان می‌دهد. قله‌های بلند و باریک در زوایا 2θ برابر ٢٨/٦١، ٤٧/٤٦ و ٥٦/٢٧ درجه و قله‌های کوچک در ٦٩/٢٣ و ٧٦/٤٧ درجه به ترتیب به پراش از صفحات میلر (١١١)، (٢٢٠)، (٣١١)، (٤٠٠) و (٣٣١) فاز بلوری Si مرتبط هستند [٩]. میانگین اندازه بلورک‌های سیلیکون با استفاده از رابطه‌ی دبای-شرر $D_{hkl} = \frac{0/9\,\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}$ (λ طول موج اشعه ایکس دستگاه XRD و برابر ١/٥٤ آنگستروم) ٣٠ نانومتر بدست آمد. فقدان قله پراش اکسید گرافن و حضور قله گسترده به مرکزیت ٢٦ درجه به صفحات گرافن قابل استنادست که نشان دهنده احیاء اکسید گرافن به گرافن و حضور اکسید گرافن کاهش یافته rGO در کامپوزیت، ناشی از نشست Si است [٨]. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نمونه ها در شکل٢ نشان داده شده است. نمونه GO، جذب گسترده و شدیدی را در ٣٤٠٠ cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) است، نشان



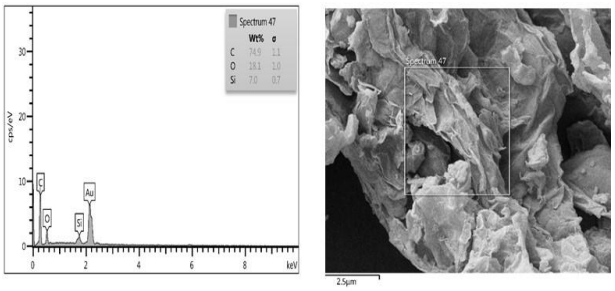
شکل۱ : الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده (a) GO (b) GOSi.

می‌دهد. قله در $1731\ cm^{-1}$ مطابق با ارتعاش کششی C=O از گروه کربونیل واقع در لبه‌های نانوصفحات GO و قله در $1625\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C=C نشان دهنده وجود آلدئید آروماتیک و آلکن است. ارتعاش کششی گروه C-OH با قله در $1400\ cm^{-1}$ و ارتعاش کششی C-O-C اپوکسی در $1227\ cm^{-1}$ و ارتعاش کششی گروه آلکیل اتر C–O در $1043\ cm^{-1}$، حضور انواع گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار را تایید می‌کنند که نشانگر اکسیدشدگی صفحات گرافن است [۱۰]. طیف FTIR نمونه GOSi نیز ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل را با قله جذب در $3400\ cm^{-1}$ نشان می‌دهد. شواهد آلایش GO توسط Si نیز در این طیف قابل ردیابی است زیرا ارتعاش کششی گروه آسیل (Si-C=O) با قله جذب در $1740\ cm^{-1}$و گروه آلکن حلقوی (Si-C=C) در $1650\ cm^{-1}$ در آن دیده می‌شود. همچنین قله‌های جذب در $960\ cm^{-1}$ و $1242\ cm^{-1}$ وجود پیوندهای Si-C را نشان می‌دهند و قله کوچک در $955\ cm^{-1}$ به ارتعاش خمشی Si-O قابل استناد است. [۶]. کاهش GO به rGO را می‌توان با توجه به حذف یا کاهش شدت قله گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در کامپوزیت در مقایسه با GO خالص مشاهده کرد، لذا Si به عنوان یک عامل کاهنده مطلوب برای GO عمل می‌کند. تصویر نوعی FE-SEM در شکل۳ نشان می‌دهد که GOSi بصورت ترکیبی از ورق‌های چروکیده با اندازه و ضخامت‌های مختلف است. بنظر می‌رسد که نانوذرات Si به صورت جاسازی شده در بین صفحات GO توزیع شده‌اند. این معماری چند لایه، یک شبکه



شکل۲ : طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده (a) GO (b) GOSi.

رسانای الکترونیکی را فراهم می‌کند. همچنین طیف EDX به وضوح، درصد بالایی از اتم کربن و درصد وزنی کمتری از اکسیژن که به جزء GO کامپوزیت اشاره دارند و قله Si که مبین آلایش موفق آن روی صفحات GO است را نمایش میدهد.



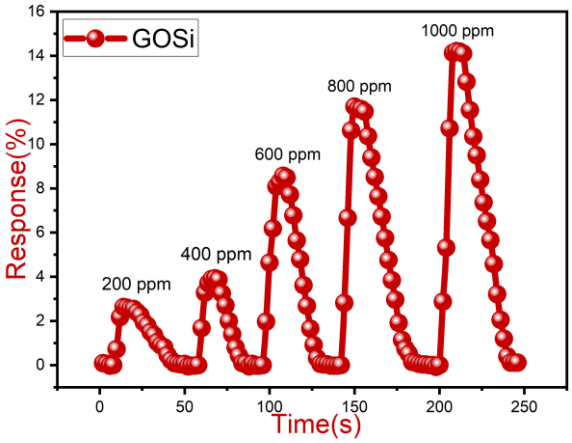
شکل۳ : تصویرنوعی FESEM از کامپوزیت GOSi و طیف EDX آن

طیف‌سنجی‌های جذب مرئی–فرابنفش (UV-Vis) و رامان برای مطالعه خواص نوری، ویژگی‌های ارتعاشی گونه‌های مولکولی، میزان نقص ساختاری و ... در کامپوزیت در مقایسه با GO خالص انجام شد که در اینجا برای رعایت اختصار ارائه نشدند. نتایج آنالیز BET نشان دهنده ساختار مزومتخلخل نانوکامپوزیت حاصل با سطح ویژه‌ی $19/015\ m^2/g$ و متوسط قطر منافذ ۱۱/۰۶۲ نانومتر است. این ساختار متخلخل و مساحت سطحی بالا مکان‌های فعال‌تری را برای جذب گاز و واکنش‌های سطحی فراهم می‌کند و نقش موثری در میزان پاسخ حسگر و زمان پاسخ و بازیابی آن دارد.

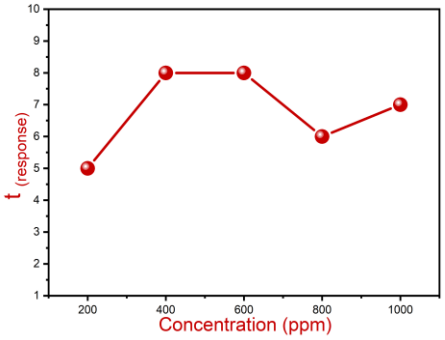
آزمایش حسگری گاز

مقاومت لایه حسگر GOSi با قرار گرفتن در معرض گاز متانول افزایش یافت و در حضور هوای خالص دوباره به مقدار پایه بازگشت. در اتمسفر هوا جذب سطحی اکسیژن روی بستر GOSi و

متعاقبا جذب الکترون‌های بدام افتاده توسط مولکولهای اکسیژن موجب گسترش لایه تجمع حفره(Hole accumulation layer) و شکل‌گیری مقاومت پایه می‌شود. هنگامی که حسگر در معرض گاز متانول قرار می‌گیرد، واکنش بین مولکول‌های گاز و یون‌های اکسیژن منجر به آزاد شدن الکترون‌ها، کاهش لایه تجمع حفره و افزایش سطح فرمی می‌شود. در نتیجه، رسانایی لایه حسگر کاهش و مقاومت آن افزایش می‌یابد. اثر تغییر غلظت گاز متانول بر حسگری آن توسط لایه حسگر در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ٤ با افزایش میزان غلظت ورود گاز از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm مقدار پاسخ حسگر در دمای اتاق مرتبا افزایش یافت و در غظت ۱۰۰۰ ppm مقدار پاسخ ١٤/٢١٪ را نشان داد. شکل۵ تغییرات زمان پاسخ لایه حسگر را برای غلظت‌های مختلف نمایش میدهد. در غلظت ۲۰۰ ppm حسگر مورد نظر زمان پاسخ سریع ۵ ثانیه را نشان داد. بیشینه زمان پاسخ نیز ۸ ثانیه بدست آمد که همچنان زمان پاسخ سریعی در میان حسگرهای گزارش شده است.



شکل٤: میزان پاسخ حسگر برحسب زمان در غلظت‌های مختلف گاز متانول در دمای اتاق



شکل۵: تغییرات زمان پاسخ لایه‌ی حسگر با افزایش غلظت گاز

نتیجه گیری

در این تحقیق نانوکامپوزیت دوگانه اکسیدگرافن آلاییده با سیلیکون به یک روش شیمیایی ساده ساخته شد. آزمایش‌های سنجش گاز در مواجهه با گاز متانول در غلظت‌های مختلف پاسخ خوب و زمان پاسخ کوتاه را در دمای اتاق نشان داد. این ویژگی حسگری مناسب در دمای اتاق ممکن است به دلیل نقص‌های سطحی فراوان حاصل از آلایش Si روی GO و بهبود تعامل الکترونیکی و کاهش سد پتانسیل به دلیل واکنش‌های اکسایش/کاهش در سطح لایه حسگر باشد. ساختار مزومتخلخل و سطح ویژه بالای نانوکامپوزیت می‌تواند از عوامل دیگر پاسخ خوب حسگری آن بشمار آید. همچنین حضورGO با قابلیت انتقال الکترونی بالا که به عنوان کانال رسانا برای تسریع انتقال حامل بار عمل می‌کند، میتواند به طور چشمگیری زمان پاسخ و بازیابی را کاهش دهد.

مرجع‌ها

[۱] Agrawal AV, Kumar N, Kumar M. Strategy and future prospects to develop room-temperature-recoverable NO_2 gas sensor based on two-dimensional molybdenum disulfide. *Nano-micro letters*. 2021; **13**:1-58.

[۲] Wang Z, Bu M, Hu N, Zhao L. An overview on room-temperature chemiresistor gas sensors based on 2D materials: Research status and challenge. *Composites Part B: Engineering*. 2022:110378.

[۳] Thangamani G, Deshmukh K, Kovářík T, Nambiraj N, Ponnamma D, Sadasivuni KK, et al. Graphene oxide nanocomposites-based room temperature gas sensors: A review. *Chemosphere*. 2021; **280:**130641.

[٤] Wu J, Wu Z, Ding H, Yang X, Wei Y, Xiao M, et al. Three-dimensional-structured boron-and nitrogen-doped graphene hydrogel enabling high-sensitivity NO_2 detection at room temperature. *ACS sensors*. 2019;**4**(7):1889-98.1

[۵] Srivastava S, Pal P, Sharma DK, Kumar S, Senguttuvan T, Gupta BK. Ultrasensitive Boron–Nitrogen-Codoped CVD Graphene-Derived NO_2 Gas Sensor. *ACS Materials Au*. 2022;**2(3)**:356-66.

[٦] Niu F, Shao Z-W, Gao H, Tao L-M, Ding Y. Si-doped graphene nanosheets for NOx gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021; **328:**129005.

[۷] Park JY, Kwak Y, Lim H-R, Park S-W, Lim MS, Cho H-B, et al. Tuning the sensing responses towards room-temperature hypersensitive methanol gas sensor using exfoliated graphene-enhanced ZnO quantum dot nanostructures. *Journal of Hazardous Materials*. 2022; **438:**129412.

[۸] Sharma N, Tomar S, Shkir M, Choubey RK, Singh A. Study of optical and electrical properties of graphene oxide. *Materials Today*: Proceedings. 2021; **36:**730-5.

[۹] Vărdaru A, Huminic G, Huminic A, Fleacă C, Dumitrache F, Morjan I. Synthesis, characterization and thermal conductivity of water-based graphene oxide–silicon hybrid nanofluids: *An experimental approach*. *Alexandria Engineering Journal*. 2022; **61**(12):12111-22

[۱۰] Ain QT, Bano N, Al-Modlej A, Alshammari A, Hussain I, Anjum MN. Study of a saturation point to establish the doping density limit of silicon with graphene oxide. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019; **96**:116-21.