الجمهورية العربية السورية
جامعة البعث
كلية العلوم–قسم الفيزياء

تحضير أغشية من مساحيق أكاسيد المعادن النانوية ودراسة خواصها كحساسات للغازات الملوثة للبيئة

دراسة أعدت لنيل درجة الدكتوراه في فيزياء الطاقة والبيئة

أَعدتها

ميادة نوري حبوس

بإشراف

الدكتور مالك علي

أستاذ في قسم الفيزياء

كلية العلوم –جامعة البعث

2015م

1436ه

ملخص باللغة العربية

تم في هذا البحث تحضير مساحيق نانوية من أكسيد التنغستين وكذلك من أكسيد الزنك بطريقة الطحن في مطحنة الكرات عالية الطاقة لفترات زمنية متعددة (1-18h)، كما تم تحضير مساحيق من أكسيد القصدير وأكسيد التيتانيوم وذلك بالطحن في نفس المطحنة لفترات زمنية متعددة (1-20h) دُرست البنية البلورية لمساحيق الأكاسيد قبل عملية الطحن وخلال مراحله المتعددة باستخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية وجرى مقارنة التطورات الحاصلة على البنية البلورية من جراء عملية الطحن، وتبين حدوث انخفاض في شدة قمم براغ وزيادة مستمرة في عرض هذه القمم مع التقدم في الطحن بالنسبة لمساحيق أكسيد التنغستين وأكسيد الزنك، وعدم حدوث تغير ملموس في شدة وارتفاع قمم براغ بالنسبة لمساحيق كل من أكسيد القصدير وأكسيد التيتانيوم.

-تم تحضر مزيج من أكسيدي التنغستين والزنك وفق نسبة المزج ($ZnO:WO_3$(1:1mol) ولاحظنا من أطياف الانعراج لمزيج الأكسيدين خلال مراحل الطحن المتعددة ظهور قمة جديدة عند الوصول إلى زمن الطحن 12h عائدة إلى مركب تنغستات الزنك مما يدل على حدوث تفاعل بينهما.

-دُرست البنية المورفولوجية لمساحيق كل من أكسيد التنغستين وأكسيد الزنك ومزيجهما قبل عملية الطحن وبعدها، أظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح للمساحيق التغير الحاصل في البنية المورفولوجية من جراء عملية الطحن، وتم حساب البعد الوسطي لحجم حبيبات مساحيق الأكسيدين ومزيجهما اعتماداً على الصور المجهرية للمساحيق ولاحظنا إنها تسلك نفس المنحى الذي يسلكه الحجم البلوري لمساحيقهما. كما تم دراسة البنية المورفولوجية لمساحيق كل من أكسيد القصدير وأكسيد التيتانيوم قبل الطحن وخلال بعض مراحله إلا أننا لم نتمكن من أخذ أبعاد لحبيبات مساحيق أكسيد القصدير وأكسيد التيتانيوم من خلال صور المجهر الإلكتروني الماسح المستخدم في هذه المرحلة.

-تم تحضير أغشية سميكة من المساحيق النانوية لأكسيدي التنغستين والزنك ومزيجهما بطريقة الطلاء الكيميائي.

-دُرست حساسية الأغشية المحضرة تجاه الغازات الهدف من خلال قياس المميزات تيار-جهد للأغشية باستخدام جهاز KEITHLEY 237.

-دُرس تأثير تغير الحجم الحبيبي على الحساسية ووجدنا أن الحساسية بوجود الغازات الهدف تتزايد مع نقصان الحجم الحبيبي ووجدنا أن أغشية WO_3 ذات الحجم الحبيبي الأصغر (72.19nm) هي الأكثر قدرة على امتزاز الغازات الهدف من بقية الأغشية المحضرة من مساحيق أكسيد التنغستين وكذلك وجدنا أن أغشية ZnO ذات الحجم الحبيبي الأصغر(34.7nm) هي الأكثر قدرة على امتزاز الغازات الهدف من بقية الأغشية المحضرة من مساحيق أكسيد الزنك وعُزيت النتائج إلى التغيرات في البنية النانوية.

-تم حساب طاقة تنشيط الادمصاص الحبيبي للأغشية المحضرة من مساحيق أكسيد التنغستين وكذلك للأغشية المحضرة من مساحيق أكسيد الزنك بوجود 100ppm بخار الإيثانول من معادلة أرينيوس وتبين وجود علاقة وثيقة بين الحجم الحبيبي لمساحيق الأكاسيد وطاقة التنشيط، ووجدنا أن التغيرات الملاحظة في قيم طاقة التنشيط E_a لأغشية WO_3 ولأغشية ZnO سببها التغير في الحجم الحبيبي.

-تم قياس زمن الاستجابة للغشاء WO_3(72.19nm) وكذلك للغشاء ZnO(34.7nm) بوجود الغازات الهدف عند درجة حرارة تشغيل كل منها ووجدنا أن أزمنة الاستجابة للغشائيين تتزايد من الميثانول إلى الإيثانول إلى البروبانول وعزيت النتائج إلى زيادة الكتل الجزيئية من الميثانول إلى الإيثانول إلى البروبانول.

-تبين من الدراسة السابقة أن مزج الأكاسيد بعضها مع بعض يمكن أن يحسّن من أداء الحساس المكون منهما ففي حالتنا هذه توّسع مجال الحساسية للحساس المكون من مزيج أكسيدي التنغستين والزنك بوجود الميثانول وغاز الأمونيا، أما حساسية الحساس السابق بوجود الإيثانول والبروبانول فكانت منخفضة جداً.

-يُظهر هذا العمل أن لأغشية WO_3 ذات الحجم الحبيبي (72.19nm) والمرسبة بتقانة الطلاء الكيميائي ميزات واعدة من أجل التحسس لغاز الأمونيا ولبخار البروبانول. كما يُظهر هذا العمل أن لأغشية ZnO ذات الحجم الحبيبي (34.7nm) والمرسبة بتقانة الطلاء الكيميائي ميزات واعدة من أجل التحسس لبخار الإيثانول، كما يُظهر هذا العمل أن لأغشية $ZnWO_4$ ذات الحجم الحبيبي (85.81nm) ميزات واعدة من أجل التحسس لبخار الميثانول.

-تم تحضير ثلاثة أغشية رقيقة بسماكات مختلفة من بودرة أكسيد التنغستين بتقانة الترسيب الحراري ودُرست حساسية الأغشية الثلاثة المحضرة بوجود 100ppm بخار الإيثانول من خلال

دراسة المميزات تيار–جهد لها، ووجد أن الغشاء الرقيق من WO_3 ذي السماكة (1620nm) هو الأكثر قدرة على امتزاز بخار الإيثانول من بين الأغشية الثلاثة المحضرة.

–من خلال مقارنة عمل الحساسات المصنعة من أغشية رقيقة من WO_3 ومرسبة بتقانة الترسيب الحراري وتلك المصنعة من مساحيق نانوية من WO_3 والمرسبة بتقانة الطلاء الكيميائي تبين أن الحساسات المحضّرة من أغشية WO_3 الرقيقة تُبدي حساسية أعلى تجاه الإيثانول من الحساسات المحضّرة من أغشية WO_3 النانوية إلا أنه يُنصح باستخدام الحساسات المصنعة من المساحيق النانوية في الصناعة حيث أن كلفة تحضيرها مادياً أقل بعشرات المرات ولا تحتاج إلى مستلزمات كثيرة.

–تم قياس زمن الاستجابة لغشاء رقيق من WO_3 ذي السماكة (1620nm) بوجود 100ppm بخار الإيثانول عند الدرجة 300°C ووجد مساوياً (25s) وتم مقارنته مع زمن الاستجابة لغشاء نانوي من WO_3 ذي الحجم الحبيبي (72.19nm) الذي كان مساوياً (30s) ولاحظنا أن أزمنة الاستجابة للغشائيين متقاربة وهذا يؤكد فعالية الحساس النانوي من WO_3 للتحسس لبخار الإيثانول.

–تم تحضير ثلاثة أغشية رقيقة من أكسيد القصدير سماكتها (199nm-93-27) بطريقة الترسيب بالتنقيط تحت شروط حرارية محددة على ركائز من الكوارتز المطلي بالذهب.

–دُرست حساسية أغشية أكسيد القصدير المحضرة بوجود الرطوبة وذلك باستخدام المفعول الكهرضغطي لبلورات الكوارتز في ال QCM ووجد أن حساسية الأغشية المحضرة لامتزاز الرطوبة تزداد مع زيادة سماكتها.

–دُرس تأثير تغير الضغوط المطبقة على بخار الماء لأجل كل غشاء محضر من أكسيد القصدير ووجد أن الحساسية لامتزاز الرطوبة تزداد مع زيادة الضغوط المطبقة من أجل كل غشاء على حدة.

–تم تحضير أغشية رقيقة من TiO_2 بطريقة الترسيب بالتنقيط وكانت سماكتها (193.5nm).

–دُرست حساسية أغشية أكسيد التيتانيوم المحضرة تجاه الرطوبة ثم تم مقارنة حساسية أغشية أكسيد القصدير ذات السماكة (199nm) مع حساسية أغشية أكسيد التيتانيوم ذات السماكة المقاربة (193.5nm) تجاه الرطوبة عند نفس الضغط لبخار الماء (15mbar) ووجد أن أغشية أكسيد القصدير قادرة على امتزاز الرطوبة أكثر من أغشية أكسيد التيتانيوم.

Thesis Abstract

The sensitivity of the films prepared was studied by measuring the current-voltage characteristics using the device KEITHLEY 237 (Source and scale) and found that the characteristics change with temperature change during the measurement. The effect of changing grain size on the sensitivity was studied and found that sensitivity towards the target gases are increasing with the decrease in grain size.

-We found that the WO_3(72.19nm) and ZnO (34.7nm) are more able to adsorption of the target gases and attributed the results to changes in the nanostructure.

-We note that the sensitivity of the WO_3(72.19nm) and ZnO(34.7nm) increase from methanol to ethanol to propanol in every area temperatures user

-We also note that the sensitivity of the WO_3(72.19nm) and ZnO(34.7nm) direction the organic vapors be arranged as follows:

Sensitivity of propanol > sensitivity of ethanol >sensitivity of methanol

This is due to the increased number of factions (-CH2-) in propanol reported in ethanol and methanol these factions unite easily with oxygen species adsorbed.

-We also note that the response times behave following:

Response time of methanol< response time of ethanol < response time of propanol. this is because the increase in molecular mass of methanol to ethanol and propanol thus increasing response times with the increase in molecular mass of the target fumes.

-The mixed oxides with each other can improve the performance of the sensitive compound of them In this case, the expansion of the sensitivity of the sensitive compound of a mixture tungsten oxide and zinc oxide direction of methanol and ammonia.

-The film WO_3(72.19nm) shall fit to be sensitive to ammonia and its sensitivity reached to 918.76% and the response time of 15s and operating temperature 250°C, and fit to be sensitive to the vapor propanol its sensitivity reached 429.27% and the response time of 35s and operating temperature 250°C.

-The film ZnO(34.7nm) shall fit to be sensitive to ethanol vapor as it sensitivity reached to 234.81% and response time of 10s and operating temperature 300°C.

-The film $ZnWO_4$(85.81nm) shall fit to be sensitive to the methanol vapor as it sensitivity reached its to 514.39% at 300°C class and the response time of 5s.

-We got three different films thickness (998.7, 1620 , 2240nm).

We found that the film thickness is (1620nm) has a higher sensitivity which reached (458.72%).

We measured the response time of the film WO_3(1620nm) in the presence of 100ppm ethanol at 300°C We note that the response time is equal to 25s.

-We compare the response time of the first film WO_3(1620nm) with the response time of the film WO_3(72.19nm) which is equal to 30s and found it was close in values.

-We note that the sensitivity of the film WO_3(1620nm) is higher than the sensitivity of the film WO_3(72.19nm) in the field of temperatures from 250°C to 300°C , This is due to the quality of gluing crystals between each other in the film WO_3(1620nm) In

addition to good adhesion between the film and the substrate, while this cannot be achieved in the film WO_3(72.19nm).

-Thus concludes us to say that the primary benefit of the process of chemical painting is the possibility of the production of films used in gas sensors the lowest possible cost with the possibility of coating large surfaces of the substrates with a relatively easy process control.

-Thin films have been prepared from Tin oxide (SnO_2), Titanium oxide (TiO_2) as the source compound by alternate deposition method on substrates of quartz crystals coating with metal gold under limited thermal conditions.

-We got the thin films of tin oxide with different thicknesses (27-99-199nm), and the thin films of titanium oxide thickness (193.5nm).

-We found that the sensitivity of the (SnO_2) films prepared for humidity adsorption increases with increasing thickness.

-In order to titanium oxide films with a thickness (193.5nm) note that a good response to the adsorption humidity.

-Comparing response tin oxide films with thickness of 199nm with titanium oxide films response of 193.5nm thickness direction of humidity, we found that more tin oxide films on the adsorption capacity of humidity from the films of titanium oxide.

Conclusions and Recommendations

We Can sum up the conclusions we reached in this study, according to several axes:

1-This work shows the effectiveness of its high surface tungsten oxide and zinc oxide and their commixture in the gas sensing applications.

2-This work shows that the films of tungsten oxide and zinc oxide films and the films of the composite films of their commixture and precipitated by chemical painting have promising features for sensing for vapors of some organic matter and ammonia in ambient air, it turns out that it can through the conditions of preparation control to obtain films with good sensitivity and times response of suitable industrial and environmental applications, Which provides the possibility of employing these results in the manufacture of gas sensors based on nano-powders of tungsten oxide and zinc oxide and their commixture and prepared the way followed in this study.

3-The work of sensors manufactured from thin films of tungsten oxide powder and depositing by thermal deposition and those manufactured nano-powders of tungsten and precipitated by chemical painting and the direction of 100ppm ethanol vapor were compared, It turns out that the sensors made from thin films of tungsten oxide show a highest sensitivity direction of ethanol which reached 458.72% (measured accuracy is very high), while reaching sensitive films prepared from nano-powders of tungsten oxide to 222% (measurement accuracy less), However, it is recommended to use sensors manufactured nano-powders in an industry where the cost of the material prepared least ten times, and do not need many accessories to reverse sensors manufacturer of thin-film as manufactured require many accessories and material cost more.

4-This work shows that the thin films of tin oxide and titanium oxide specific thicknesses can be used for private humidity sensors and for their ability to adsorption

humidity , it was compared to the sensitivity of the films of the tin oxide with sensitive films of titanium oxide thicknesses close at the same pressure of water vapor (15mbar) and found that the films of tin oxide is the most ability to adsorption humidity from the films of titanium dioxide.

5-Through this study was obtained on the good experiences to prepare gas sensors can be completed and develop other new experiences.

These are some of the results that have been reached in this research, which may be considered as a building block for the work of later.

It can also go in this study within the following areas:

1-Study the sensitivity of nano-powders of tungsten oxide and zinc oxide, as well as their commixture other types of gases such as H_2S, NO_2, Co_2 with change mixing ratios of two oxides to know their impact on the performance of the sensors.

2-Deposition films of nano-powders of tungsten oxide and zinc oxide and their commixture on substrates other than glass substrates to study the effect on the sensitivity and should preferably be porous because the pores form channels to pass gas and retrieved.

3 Re-deposition films in other ways and the study of their sensitivity to each target gases used for comparison.

4-Add some elements, such as noble metals at different rates to metal oxides because the added elements stop the crystal growth and prevent adhesion particleboard as stated in some studies.

5-Try Pass two gases At the same time to study the selective thick films prepared from powders of nanoparticles of tungsten oxide and zinc oxide and. their commixture.

6- Study the sensitivity of thin films of tin oxide and titanium oxide and precipitated by dotting method the direction of polluting gases such as CO_2, NH_3, NO_3.

7-After study Output gas sensors could be used in an important strategic projects at the country level.

8- Try a manufacturing prototype sensor gas and entered in electronic circuits with the help of electronics section in the Department of Physics.

9-Urgent need to create a laboratory for gas sensors standard specifications in accordance with international safety requirements and the need to follow up and support the moral and financial.