

بررسی خواص حسگری نانوهیبرید SnO_2 و آلیاژ دوفلزی PdPt نسبت به گاز متان و تاثیر افزودن اکسیدگرافن کاهش یافته بر بهبود خواص حسگری آن

شیوا نوازنی^{۱*}، علی شکوه‌فر^۲، مصطفی حسینی سعدی^۳

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۳- استادیار، مرکز تحقیقاتی نانو تکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: shnavazani@mail.kntu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۲۲)

چکیده: در این مقاله، خواص حسگری نانوهیبرید SnO_2 -PdPt نسبت به گاز متان و تاثیر افزوده شدن اکسید گرافن کاهش یافته بر بهبود خواص حسگری این نانوحسگر، مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، ابتدا به روش هیدروترمال SnO_2 سنتز شد و سپس با کاتالیست‌های Pt، Pd و PdPt هیبرید شد. برای بررسی اثر اکسید گرافن کاهش یافته بر بهبود خواص حسگری، به جای SnO_2 از SnO_2 -rGO سنتز شده به روش هیدروترمال درجا، استفاده شد. نتایج نشان دادند که نانوحسگر هیبریدی با آلیاژ دوفلزی نسبت به ساختارهای هیبریدی تک فلزی، پاسخ بالاتری در دمای پایین تر دارد و از طرف دیگر، اضافه شدن اکسید گرافن کاهش یافته، سبب کاهش دمای بهینه حسگری SnO_2 -PdPt و افزایش میزان پاسخ آن نسبت به متان شد. نانوحسگر SnO_2 -PdPt در دمای 200°C ، به 1000 ppm متان به میزان $52/22\%$ پاسخ داد. زمان پاسخ و بازیابی آن به ترتیب ۹۴ ثانیه و $3/5$ دقیقه است، در حالی که نانوحسگر SnO_2 -rGO-PdPt، به این مقدار از متان در دمای 150°C ، با زمان پاسخ و بازیابی ۵۰ ثانیه و $4/5$ دقیقه، $69/5\%$ پاسخ نشان داد.

واژه‌های کلیدی:

نانوحسگر، SnO_2 ، آلیاژ دوفلزی PdPt، اکسید گرافن کاهش یافته، گاز متان.

۱- مقدمه

جلوگیری از فجایعی نظیر آتش سوزی خط لوله انتقال گاز ایران به ترکیه و یا خطوط انتقال گاز داخلی نظیر گچساران، گناوه، زاهدان، شوش، سرخس، قم، تهران و ... و حوادثی نظیر نشت گاز متان در معدن ذغال سنگ آزادشهر، منجر به خسارات مالی و جانی بسیار برای کشور شده است که ناشی از نبود حسگر مناسب برای شناسایی گاز متان است.

از طرف دیگر، گاز متان از جمله گازهای گلخانه‌ای است که غلظت اتمسفریک آن در طول ۲۰۰ سال اخیر، دو برابر شده است

ایران با داشتن تقریباً ۱۰۰۰ تریلیون فیت مربع منابع اثبات شده گاز طبیعی، دومین منبع بزرگ گاز طبیعی بعد از روسیه است. متان جز اصلی (۹۵٪) گاز طبیعی است. کمترین غلظت قابل انفجار متان^۱، ۵ درصد متان در هوا (50000 ppm) و بالاترین غلظت قابل انفجار^۲، ۱۵ درصد متان در هوا (150000 ppm) است. حدمجاز استاندارد برای سلامتی ۱ درصد متان در هوا (10000 ppm) است. در سطح دنیا انفجار گاز اغلب در خانه‌ها، خطوط لوله و معادن ذغال سنگ گزارش شده‌اند. حفظ ایمنی خطوط انتقال گاز و

حسگر و تحرک زیاد الکترون‌ها از دیگر ویژگی‌های دی اکسید قلع می‌باشد که موجب به کارگیری آن به‌طور گسترده به عنوان ماده حساس حسگر گاز نیمه‌هادی شده است [۶] مشکل اساسی SnO_2 نداشتن گرینش‌پذیری و همچنین بالا بودن دمای حسگری است [۷-۸]. یک راه موثر برای بهبود کارایی SnO_2 و حساس کردن آن به یک گاز خاص، دوپه کردن آن است. گونه‌های دوپه شده می‌توانند کاتالیست‌ها نظیر Pt و Pd، الکترواکتیوها نظیر ایندیوم، آنتیموان، مس، نیکل و منگنز و یا پایدارکننده‌ها نظیر نئوبوم، آلومینیوم و سیلیسیم باشند. کاتالیست‌های دوپه شده، نرخ واکنش بر روی سطح دانه‌های SnO_2 را به دلیل اثر سرریزی^۳ یا اصلاح ترازهای انرژی سطحی، افزایش می‌دهند. یک دوپه شده فلزی الکترواکتیو، به صورت یک گیرنده الکترون عمل می‌کند و به شکل‌گیری سد انرژی در مرز دانه‌ها، کمک می‌کند. با تغییر غلظت الکترون در بالک SnO_2 توسط مکانیزم جبران‌سازی، این عمل اتفاق می‌افتد [۹]. دوپه شده‌های پایدار کننده از رشد دانه خصوصاً در مواد نانوکریستالی، جلوگیری می‌کنند.

با توجه به مراجع، اثرات الکتریکی و هم‌افزایی ساختارهای دوفلزی سبب خواص جذب و کاتالیستی متفاوتی از تشکیل دهنده‌های تک فلزی شان می‌شود [۱۰]. بنابراین به منظور بهبود اثرات کاتالیستی دوپه شده‌های فلزی، استفاده از ساختارهای دوفلزی به جای تک فلزی، موثرتر به نظر می‌رسد.

اخیراً، گرافن توجه محققان در زمینه حسگرهای گازی شیمیایی را به خود جلب کرده است حسگرهای گازی بر پایه گرافن نیز از تغییرات مقاومت الکتریکی گرافن وقتی که مولکول‌های گازی بر سطح گرافن جذب می‌شوند و به عنوان دهنده یا پذیرنده الکترون عمل می‌کنند، استفاده می‌کنند. با توجه به حساسیتی که گرافن دارد می‌توان حتی یک مولکول گاز را شناسایی کرد و به عبارتی، کوچکترین تغییر در مقاومت را می‌توان با گرافن اندازه‌گیری کرد [۱۱].

از مشکلات استفاده از گرافن آن است که این ماده دارای پیوندهای آزاد بر روی سطح نمی‌باشد تا مولکول‌های مورد نظر بتوانند بر سطح گرافن جذب شیمیایی شوند. از این‌رو، لازم است

و رو به افزایش است، اگرچه نرخ این افزایش آرام است [۱-۲]. انتشار متان از منابع طبیعی مجموعاً ۳۰ درصد است در حالی که ۷۰ درصد باقیمانده از فعالیت‌های انسانی، نظیر کشاورزی، استفاده از سوخت‌های فسیلی و پسماند زباله‌ها است [۳]. هنگامی که متان وارد اتمسفر می‌شود، با مولکول‌های اکسیژن و هیدروژن که به عنوان رادیکال‌های OH شناخته شده‌اند، واکنش می‌دهد. رادیکال‌های OH با متان ترکیب می‌شوند و به دی‌اکسید کربن و بخار آب تبدیل می‌شوند. افزایش انتشار متان سبب کاهش غلظت رادیکال‌های OH می‌شود که این امر سبب افزایش عمر اتمسفری متان می‌شود. اگرچه تمرکز بیشتر مطالعات در مورد گازهای گلخانه‌ای بر روی CO_2 است، متان به عنوان یک گاز به دام اندازنده گرما در اتمسفر، ۲۰ برابر قویتر است [۴]، بنابراین متان هم بعد از دی‌اکسید کربن نقش مهمی در گرم شدن کره زمین دارد.

بنابر موارد ذکر شده، نظارت و کنترل گاز متان در هر دو بعد موضوعات زیست محیطی و ایمنی، ضرورت اجتناب ناپذیری دارد. هشدارهای اولیه از حضور متان، می‌تواند به اقدامات ضروری برای نجات جان افراد و محیط زیست، کمک فراوانی بکند.

حسگرهای مقاوم‌تی شیمیایی (سرامیک‌های اکسید فلزی نیمه‌هادی) که به آن‌ها حسگرهای شیمیایی حالت جامد نیز گفته می‌شود، برای شناسایی گازهای هیدروکربنی کاربرد دارند. اکسیدهای فلزی، دسته‌ای از مواد هستند که مشخص شده است می‌توانند خواص ویژه‌ای داشته باشند از جمله آنکه رسانایی الکتریکی نیمه‌رساناهای اکسید فلزی با تغییر ترکیب گازهای محیط اطراف آنها، تغییر می‌کند و این اساس کاربرد وسیع این مواد در حسگرهای گازی است [۵].

ماده‌ای که بیشترین استفاده در حسگری متان را داشته است دی-اکسید قلع (SnO_2) است. SnO_2 یک نیمه‌رسانای نوع n با شکاف نوار بزرگ (۳/۶ eV) است و خواص منحصر به فرد نوری و الکتریکی این ماده موجب کاربردهای گسترده آن شده است. علاوه بر این پایداری شیمیایی و گرمایی تحت شرایط عملیاتی

میکرولیتر پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ اضافه شده و بر روی استیرر با سرعت ملایم هم زده می‌شود. پس از ده دقیقه هم خوردن در دمای ۸۰°C، مقدار ۱ میلی لیتر از محلول تازه تهیه شده ۰/۱ مولار از NaBH₄ در آب دیونیزه، به این ترکیب به آرامی و قطره قطره اضافه می‌شود. به منظور یکنواخت شدن محلول، به مدت ۲ ساعت دیگر هم زدن ادامه یافت. ساختار با کاتالیست تک فلزی به همین روش با نمک هر یک از فلزات Pd و Pt به تنهایی تهیه شد.

۲-۳- سنتز هیبرید SnO₂ و ۰/۵ درصدوزنی از کاتالیست - های فلزات Pd و Pt و آلیاژ PdPt

با هدف تهیه هیبریدهای SnO₂ و تک فلزات پالادیوم و پلاتین و آلیاژ دوفلزی PdPt، ابتدا مخلوطی از ۰/۴۹۵ گرم از پودر SnO₂ تهیه شده به روش هیدروترمال در ۴۰ میلیتر آب دیونیزه تهیه می‌شود و به تک فلزات Pd، Pt و آلیاژ PdPt حاصل از مرحله قبل اضافه می‌شود و به دستگاه همزن فراصوتی منتقل شده و به مدت ۲۰ دقیقه، تحت امواج فراصوتی قرار گرفت تا به طور یکنواخت و کامل، واکنش تبدیل نمک فلز به فلز و قرار گرفتن آنها بر روی سطح ذرات SnO₂ انجام شود. پس از تکمیل فرآیند، رسوبات خاکستری رنگ حاصل با سانتریفیوژ جدا شدند و چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شده و در آون در ۵۰ درجه سانتیگراد در طول شب، خشک شدند. محصولات حاصل، SnO₂-0.5wt%PdPt و SnO₂-0.5wt%Pt, SnO₂-0.5wt%Pd نام گرفتند.

۲-۴- سنتز هیبرید SnO₂ و اکسید گرافن کاهش یافته

جهت سنتز هیبریدهای SnO₂ و اکسید گرافن کاهش یافته، از روش هیدروترمال یک مرحله‌ای استفاده شد. به این ترتیب که پس از تهیه پیش ماده دی اکسید قلع، مقدار یک درصد وزنی از اکسید گرافن تهیه شده به روش هارمز اصلاح شده [۱۲]، به محلول پیش ماده افزوده شد و ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوتی در حمام فراصوت قرار گرفت تا اکسید گرافن به خوبی درون محلول پراکنده شود و محلول یکنواختی حاصل شود. در نهایت به

گرافن به وسیله پلیمرها، فلزات و دیگر اصلاح کننده‌ها عامل دار شود. تعداد قابل ملاحظه‌ای از تحقیقات بر روی اثر کاتالیستی فلزات نجیب نظیر Pd و Pt بر روی کارایی حسگرهای پایه گرافن انجام شده است.

با عنایت به مطالب مطرح شده، در این کار تحقیقاتی، ابتدا اثر کاتالیستی Pd، Pt و ساختار دوفلزی PdPt بر خواص حسگری SnO₂ نسبت به متان، مورد بررسی قرار گرفته است، سپس تاثیر اکسید گرافن کاهش یافته بر بهبود خواص حسگری نانوهیبرید SnO₂-PdPt نسبت به متان بررسی شده است. با در نظر گرفتن کمترین غلظت قابل انفجار متان و حد مجاز استاندارد متان برای سلامتی، غلظت گاز متان مورد بررسی در محدوده ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ ppm، در نظر گرفته شد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- سنتز SnO₂

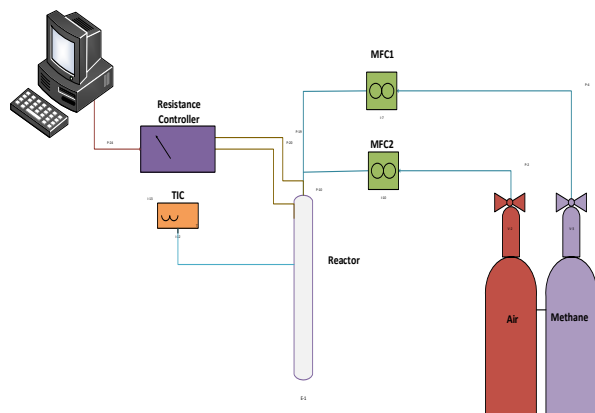
برای این منظور، از روش هیدروترمال استفاده شد. بدین صورت که، محلول ۰/۱ مولار از نمک SnCl₄.5H₂O در آب، پس از هم زده شدن بر روی استیرر، به اتوکلاو ۶۰ میلیتری با محفظه تفلونی و بدنه فولادی، منتقل شد و در کوره مکعبی تا ۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و به مدت ۴ ساعت در این دما باقی ماند و سپس به طور طبیعی، تا دمای محیط سرد شد. رسوب سفید رنگ حاصل، با آب دیونیزه و اتانول چندین بار شسته شد و در نهایت در طول شب در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، در آون خشک شد.

۲-۲- سنتز کاتالیست دوفلزی پالادیوم-پلاتین (PdPt)

برای این منظور، با در نظر گرفتن درصد نهایی از آلیاژ دو فلزی پالادیوم- پلاتین که باید در ساختار نهایی به میزان ۰/۵ درصد وزنی باشد، مقدار مناسب از نمک فلزات پالادیوم و پلاتین که به ترتیب، H₂PdCl₄ و H₂PtCl₆ می‌باشند را برداشته و محلول‌های آنها در آب دیونیزه تهیه می‌شود و ۰/۵ میلی لیتر از هر یک از این محلول ها برداشته می‌شود. سپس به محلول نمک فلزات، ۱۰

پس از لایه نشانی، در کوره لوله‌ای تحت حرارت قرار گرفتند. سپس حسگرها در دستگاه حسگری قرار گرفتند. شمای ساده‌ای از دستگاه مورد استفاده برای آزمایش خواص حسگری گاز در شکل (۲) نشان داده شده است. این سیستم شامل راکتور شیشه‌ای، گرم کننده، ترموکوپل، سیستم پردازش داده‌ها (شامل انواع مقاومت‌های مرجع، منبع تغذیه، کامپیوتر و تبدیل کننده آنالوگ به دیجیتال) سیم‌های رابط، کپسول‌های گاز و کنترل کننده‌های دبی جرمی گاز می‌باشد. حسگر درون راکتور شیشه‌ای U شکل، قرار می‌گیرد. گازها از بخش ورودی وارد راکتور شده و پس از عبور از روی حسگر، از قسمت خروجی خارج می‌شوند. مقاومت حسگر در حضور هوا R_{air} و در حضور گاز مورد آنالیز R_{gas} می‌باشد. پاسخ حسگر را طبق معادله ۱- می‌توان تعریف کرد.

$$S = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \quad (1)$$



شکل (۲): شمای سیستم حسگری گاز

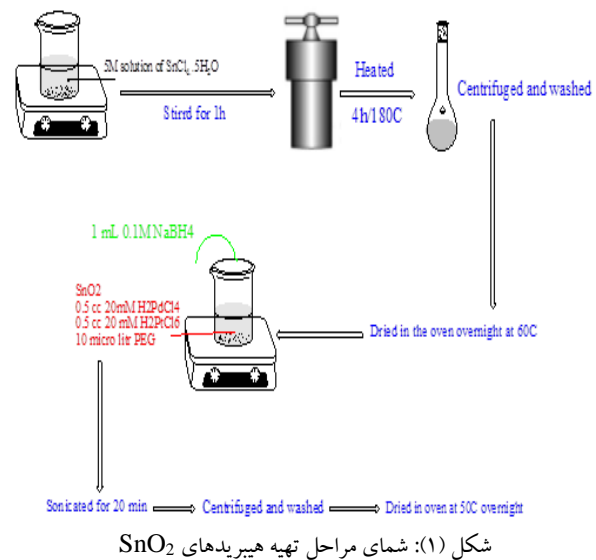
۲-۸- روش‌های تعیین مشخصات مواد حسگر تهیه شده
 ساختار کریستالی و اندازه متوسط کریستالیت SnO_2 و هیبریدهای آن، توسط روش پراش اشعه ایکس با دستگاه مدل ایکوینیکس ۳۰۰۰ ساخت شرکت اینل با استفاده از تابش $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.54$) انجام شد. الگوهای پراش در دامنه 2θ از 10° تا 80° درجه با نرخ اسکن $0.2^\circ/s$ مشخصه یابی شدند. آنالیز رامان توسط

اتوکلاو 60 میلیتری با محفظه تفلونی و بدنه فولادی، منتقل شد و در کوره مکعبی تا 180° درجه سانتیگراد حرارت داده شد و به مدت 4 ساعت در این دما باقی ماند و سپس به طور طبیعی، تا دمای محیط سرد شد. رسوب خاکستری رنگ حاصل با آب دیونیزه و اتانول چندین بار شسته شد و در طول شب در دمای 50° درجه سانتیگراد، در آون خشک شد.

۲-۵- تهیه هیبرید SnO_2 -rGO1%-PdPt

تمامی مراحل مشابه سنتز SnO_2 -0.5wt%PdPt است با این تفاوت که به جای SnO_2 از هیبرید SnO_2 و اکسید گرافن کاهش یافته استفاده می‌شود.

شمای تهیه هیبریدها در شکل (۱)، نشان داده شده است.

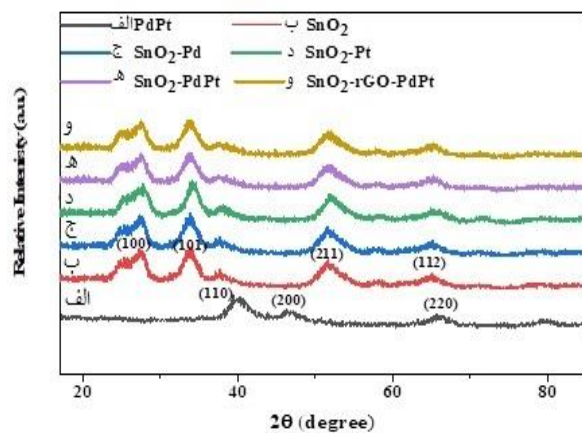


شکل (۱): شمای مراحل تهیه هیبریدهای SnO_2

۲-۷- ساخت حسگرها

به منظور تهیه حسگرهای گازی، مقادیر مناسب از پودرهای حاصل، با آب دیونیزه مخلوط شده و در حمام فراصوتی قرار گرفت تا سوسپانسیون یکنواختی حاصل شود. سپس 20 میکرولیتر از سوسپانسیون حاصل، بر روی زیرپایه آلومینا، که از پیش با پلا الکترودگذاری شده است، نشانده می‌شود و پس از خشک شدن در آون در دمای 60° درجه به مدت 3 ساعت، به کوره لوله‌ای منتقل شده و به منظور اینکه مواد حسگر، پایدار شوند، این مواد

خالص در دمای ۳۰۰°C به حالت کریستالی می‌رسد اما دیگر ساختارهای فلزی افزودنی در این دماها به کریستال تبدیل نمی‌شوند. علت دیگر مشخص نبودن پیک مشخصه ای از ترکیبات Pd و Pt و گرافن در الگوی اشعه ایکس می‌تواند کم بودن درصد وزنی آنها در ساختار باشد [۱۳-۱۴] پهن بودن پیک‌ها نشان‌دهنده ریز بودن اندازه کریستالیت‌هاست که اندازه کریستالیت بدست آمده توسط رابطه شرر برای تمام نمونه‌ها در حد ۹۴-۹۵ انگستروم می‌باشد که نشان‌دهنده ساختاری بسیار ریز دانه برای تمامی آنها است.



شکل (۳): نتایج طیف سنجی پراش ایکس: (الف): PdPt، (ب): SnO₂، (ج): SnO₂-Pd، (د): SnO₂-Pt، (ه): SnO₂-PdPt و (و): SnO₂-rGO-PdPt

۳-۲- بررسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی

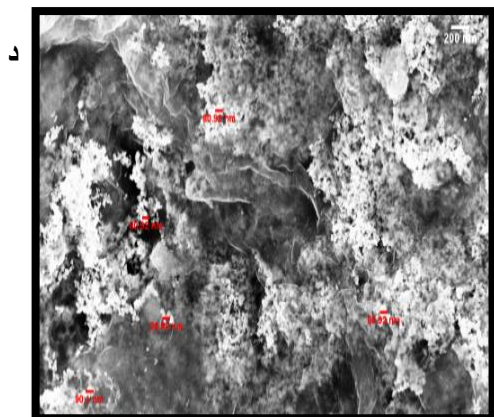
شکل (۴-الف تا د)، به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به SnO₂، PdPt، SnO₂-PdPt و SnO₂-rGO-PdPt را نشان می‌دهد. شکل (۴-ب) نانوذرات آلیاژ PdPt را نشان می‌دهد که به صورت ذرات کروی بهم چسبیده با میانگین اندازه ذره ۶۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. در شکل (۴-ج)، ذرات SnO₂-PdPt مجدداً به صورت نانوذرات کروی قابل مشاهده هستند. اگرچه تفکیک نانوذرات فلزی PdPt و اکسید قلع توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی امکان‌پذیر نیست، در طیف پراش انرژی پرتو ایکس ماده SnO₂-PdPt می‌توان حضور تمامی عناصر

دستگاه طیف سنج رامان جوین-وین-هاریبا، مجهز با لیزر یون Ar⁺ با استفاده از طول موج تهیج ۵۱۴/۵ nm انجام گرفت. آنالیزهای اندازه‌گیری ناحیه سطحی ویژه و تخلخل‌ها، توسط روش برانوت-امت-تلر با دستگاه بل‌زورپ مینی ۲، ساخت شرکت کوانتاکروم انجام شد. آنالیز اندازه‌گیری سطوح ویژه و تخلخل‌ها توسط جذب سطحی گاز نیتروژن در دمای نیتروژن مایع (۱۹۶°C-) و با استفاده از روش تک نقطه‌ای انجام گردید. مورفولوژی نمونه‌ها توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه میراتسکان و زایس در بزرگنمایی‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن گزارش شد. از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای تعیین عناصر موجود در هر ساختار استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

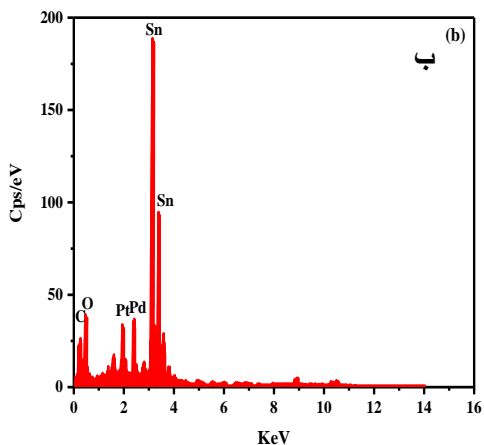
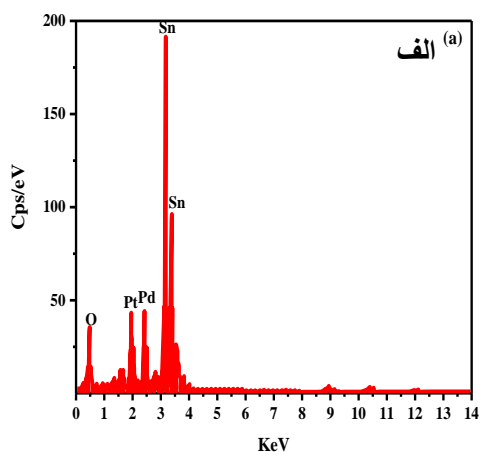
۳-۱- مشخصه‌یابی ساختاری

شکل (۳ الف تا و)، به ترتیب الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های PdPt، SnO₂، SnO₂-Pd، SnO₂-Pt، SnO₂-PdPt و SnO₂-rGO-PdPt را نشان می‌دهد. طیف شکل (۳-الف)، مربوط به شبکه مکعبی با وجوه مرکزدار (fcc) آلیاژ PdPt است که صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) که از ساختار fcc این آلیاژ نشأت گرفته‌اند، قابل رویت هستند. قویترین پیک آلیاژ PdPt در $2\theta = 40^\circ$ ، بین Pd خالص (منطبق با کارت شماره ۲۸۶۸-۶۵) و Pt (۰۴-۰۸۰۲) قرار گرفته است که تشکیل آلیاژ بین این دو را ثابت می‌کند. طیف شکل (۳-ب) شامل سه پیک عمده در 2θ برابر ۲۶/۵۶، ۳۳/۸۲ و ۵۱/۵۰ است. این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱) SnO₂ با ساختار روتیل تتراگونال منطبق با کارت شماره ۱۴۴۵-۴۱ است. مورد دیگری که در نمونه پراش اشعه ایکس مواد هیبریدی (ج تا و) در اینجا دیده می‌شود این است که تقریباً هیچ پیک مشخصی مربوط به ماده‌های افزودنی دیده نمی‌شود. در توجیه این مسئله می‌توان گفت که ممکن است به چند دلیل این مورد پیش بیاید. از جمله، بی‌شکل بودن ساختار مواد حاصل به دلیل پایین بودن دمای کلسینه شدن. دی‌اکسید قلع

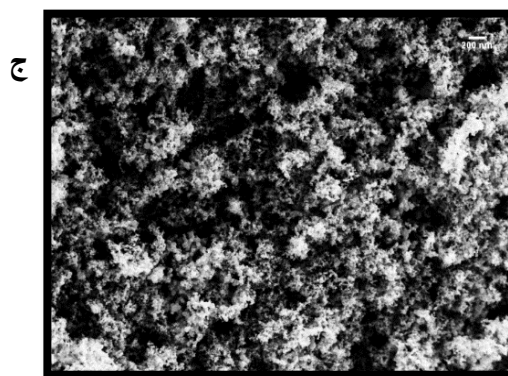
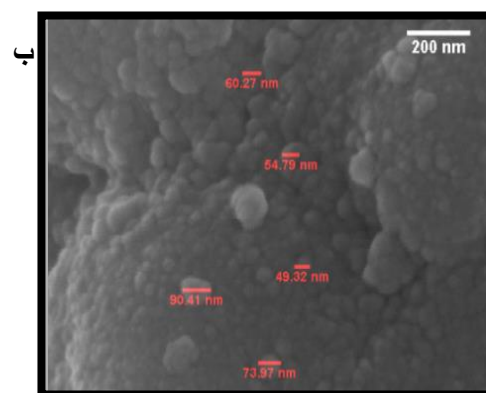
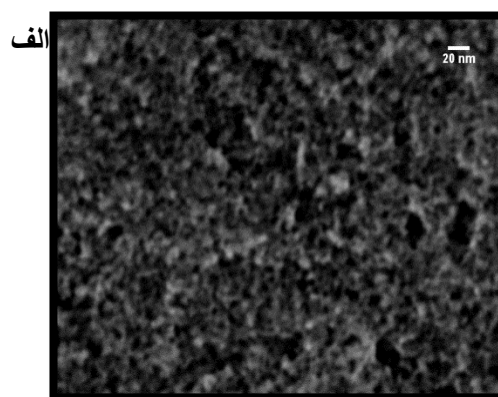


شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف): SnO_2 ، (ب): PdPt ، (ج): $\text{SnO}_2\text{-PdPt}$ و (د): $\text{SnO}_2\text{-rGO-PdPt}$

Pt و Pd ، O ، Sn را مشاهده کرد. در تصویر (۴-د) حاصل از هیبرید $\text{SnO}_2\text{-rGO-PdPt}$ ، نانوذرات PdPt و SnO_2 که توسط صفحات اکسید گرافن یافته دربرگرفته شده‌اند، قابل رویت هستند و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس حضور تمامی عناصر Sn ، O ، C ، Pd و Pt را تایید می‌کند که نشانه شکل-گیری هیبرید $\text{SnO}_2\text{-rGO-PdPt}$ است. نتایج طیف سنجی پراش پرتو ایکس برای هیبریدهای $\text{SnO}_2\text{-PdPt}$ و $\text{SnO}_2\text{-rGO-PdPt}$ در شکل (۵-الف و ب) نشان داده شده‌اند.



شکل (۵): نتیجه آنالیز طیف سنجی انرژی پرتو ایکس برای: (الف): SnO_2 ، (ب): PdPt و (ج): $\text{SnO}_2\text{-rGO-PdPt}$



کمترا حفرات در SnO₂-PdPt و SnO₂-rGO-PdPt نسبت به SnO₂ می‌تواند ناشی از پر شدن حفرات SnO₂ توسط آلیاژ PdPt و آرایش مجدد صفحات SnO₂ باشد. در اثر توزیع مناسب صفحات گرافنی بالاترین ناحیه سطحی، برای هیبرید SnO₂-rGO-PdPt حاصل شد.

۳-۳- آنالیز اندازه گیری سطوح ویژه و تخلخل‌ها

نتیجه این آنالیز برای SnO₂-PdPt و SnO₂-rGO-PdPt در مقایسه با SnO₂ در جدول (۱) نشان داده است. با توجه به نتایج حاصل، افزایش ناحیه سطحی توسط حضور PdPt و اکسید گرافن کاهش یافته در SnO₂ و توزیع مناسب آن‌ها در سطح SnO₂ اثبات می‌شود که نقش موثری در افزایش خاصیت حسگری SnO₂ دارد.

جدول (۱): نتایج آنالیز اندازه گیری سطوح ویژه و تخلخل‌ها برای نمونه‌های SnO₂-rGO-PdPt و SnO₂-PdPt

مشخصه	SnO ₂	SnO ₂ -PdPt	SnO ₂ -rGO-PdPt
ناحیه سطحی (m ² g ⁻¹) BET	۸۳/۳۳۸	۹۰/۰۰۵	۱۰۶/۱۳
حجم کلی حفرات (p/p ₀ =0.990) cm ³ g ⁻¹	۰/۰۷۰۳۸۶	۰/۰۷۰۶۰۱۶	۰/۰۸۴۴۴۹
قطر متوسط حفره (nm)	۳/۳۷۸۳	۳/۱۲۰۴	۳/۱۱۰۹

۳-۵- بررسی خواص حسگری هیبریدهای فلزی

۳-۵-۱- اندازه گیری مقاومت الکتریکی

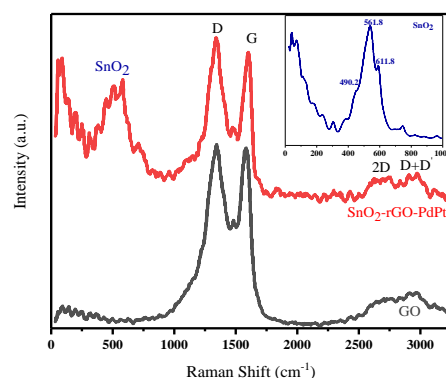
مقاومت الکتریکی نمونه های SnO₂ و هیبریدهای آن با ساختارهای فلزی در بازه دمایی ۱۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد اندازه گیری شده و نتایج آن در شکل (۷)، نشان داده شده است. نتایج حاصل در شکل (۷)، بیانگر این هستند که مقاومت همه نمونه‌ها با افزایش درجه حرارت تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد ابتدا کاهش می‌یابد و سپس در بازه ۱۵۰-۲۵۰ درجه سانتیگراد افزایش شدیدی در مقاومت نمونه‌ها دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به جذب شیمیایی اکسیژن بر روی سطح نانوذرات SnO₂، پس از کسب انرژی فعالسازی لازم، باشد [۱۵].

این گونه به نظر می‌رسد که در دمای بیشتر از ۱۵۰°C، با واکنش $O_2 + e^- \rightarrow O^-$ ، یک ناحیه تخلیه جدید شکل می‌گیرد و بنابراین مقاومت ماده افزایش می‌یابد [۱۶-۱۷]. این افزایش در مقاومت می‌تواند همچنین به واجذب گروههای هیدروکسیلی سطح (آبی که به صورت شیمیایی جذب شده است) مرتبط باشد [۱۸].

با ایجاد تعادل بین تهییج حرارتی الکترونها و جذب اکسیژن، مقاومت در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به حداکثر مقدار خود می‌رسد و پس از آن با شروع واجذب گونه های اکسیژنی، افت

۳-۴- آنالیز رامان

نتایج آنالیز رامان برای SnO₂-rGO-PdPt در مقایسه با اکسید گرافن در شکل ۶، نشان داده شده است. نسبت I(D)/I(G) برای SnO₂-rGO-PdPt برابر با ۱/۰۱۳ است، در حالی که همان طور که گفته شد، این نسبت برای اکسید گرافن برابر به ۰/۹۷ است. افزایش در نسبت I(D)/I(G) نشانه تعداد بیشتر دامنه‌های sp² به علت تبدیل اکسید گرافن به اکسید گرافن کاهش یافته است. از آنجایی که برای مشاهده باندهای رامان، تغییر در پلاریزاسیون ضروری است و این امر در مورد فلزات (نظیر Pd و Pt) تقریباً غیرممکن است، مشخصه ای از Pd و Pt در طیف رامان مشاهده نمی‌شود.



شکل (۶): طیف رامان برای نمونه‌های SnO₂-rGO- و GO، PdPt

را دارد.

بیشترین تغییر در هدایت الکتریکی در بین این ساختارها مربوط به حسگر هیبریدی SnO₂-0.5wt% PdPt است.

جدول (۲): تغییرات هدایت الکتریکی SnO₂ و هیبریدهای آن با ساختارهای فلزی در هوا

هدایت الکتریکی در هوا ($S \times 10^{-6}$)				دما
۰/۱	۰/۰۹۸	۰/۱۱	۰/۱۴	۱۰۰
۰/۱۳	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۱۹۲	۱۵۰
۰/۰۷۳	۰/۰۷	۰/۰۸	۰/۰۸۸	۲۰۰
۰/۰۵۹	۰/۰۵۷	۰/۰۶۴	۰/۰۷۶	۲۵۰
۰/۰۶۸	۰/۰۶۶	۰/۰۷۱	۰/۰۸۲	۳۰۰
SnO ₂ -0.5wt%PdPt	SnO ₂ -0.5wt%Pt	SnO ₂ -0.5wt%Pd	SnO ₂	ماده

جدول (۳): تغییرات هدایت الکتریکی SnO₂ و هیبریدهای آن با ساختارهای فلزی در ۱۰۰۰ppm متان

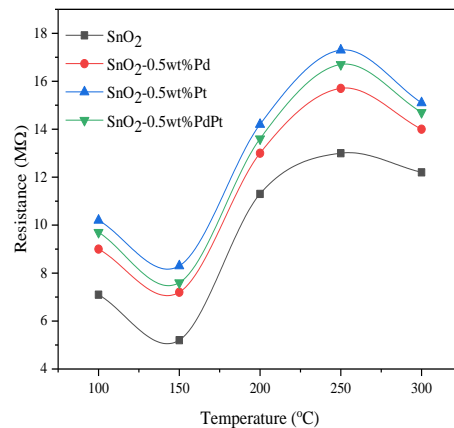
هدایت الکتریکی در متان ($S \times 10^{-6}$)				دما
۰/۱۲۱	۰/۱۰۲	۰/۱۲۳	۰/۱۴	۱۰۰
۰/۱۹۶	۰/۱۳۳	۰/۱۶۲	۰/۲۱۳	۱۵۰
۰/۱۵۳	۰/۰۷۵	۰/۰۹۴	۰/۱۰۲	۲۰۰
۰/۰۹۵	۰/۰۷۲	۰/۰۸۳۲	۰/۰۹۴	۲۵۰
۰/۰۹۲	۰/۰۸	۰/۰۸۵	۰/۰۹۸	۳۰۰
SnO ₂ -0.5wt%PdPt	SnO ₂ -0.5wt%Pt	SnO ₂ -0.5wt%Pd	SnO ₂	ماده

۳-۵-۳- نمودارهای تغییرات پاسخ با دما در حسگرهای هیبریدی با ساختارهای فلزی

تغییرات پاسخ با دما در دامنه ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد برای حسگرهای SnO₂ و هیبریدی شامل ۰/۵ درصد Pd، Pt، PdPt نسبت به ۱۰۰۰ ppm متان در شکل (۸) و جدول (۴)، نشان داده شده است. تغییرات پاسخ با دما برای همه مواد دارای خاصیت حسگری به صورت قله‌ای است که در نتیجه رقابت بین نفوذ و واکنش حسگری است. در دماهای پایینتر، نرخ واکنش ثابت است و سرعت واکنش سطحی به شدت افزایش می‌یابد و در نتیجه

مقاومت آغاز می‌شود [۱۵].

نکته دیگر این است که در مورد نمونه‌های با کاتالیست، مقاومت حسگر بالاتر از نمونه بدون کاتالیست است [۱۹-۲۰]. مقاومت بالا در نمونه‌های داپ شده به سدهای بالاتر در دانه‌ها در مقایسه با نمونه SnO₂ خالص برمی‌گردد [۲۱]. دلیل دیگر افزایش مقاومت وجود خوشه‌های ساختارهای فلزی به صورت موضعی در سطح نمونه‌هاست [۲۲]. از طرف دیگر به علت تفاوت در تابع کار SnO₂ (۴/۱۸ eV) و کاتالیست‌های استفاده شده، در اثر هیبرید شدن ضخامت ناحیه فضا-بار افزایش می‌یابد و ناحیه لازم برای واکنش حسگری افزایش پیدا می‌کند [۲۳].



شکل (۷): تغییرات مقاومت بر حسب دما برای SnO₂ و هیبریدهای آن با مختلف Pt و Pd

۳-۵-۲- تغییرات هدایت الکتریکی

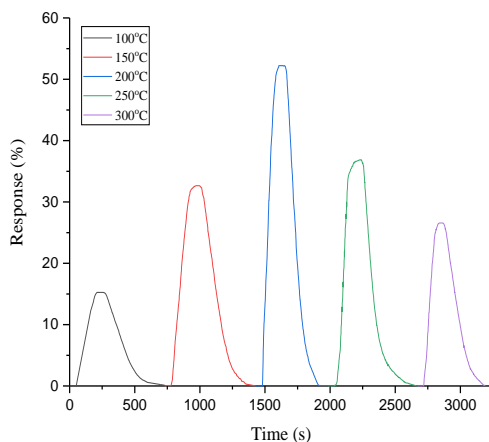
هدایت الکتریکی معکوس مقاومت الکتریکی است. هدایت الکتریکی نمونه‌های SnO₂ خالص و هیبریدی در معرض ۱۰۰۰ppm متان در بازه دمایی ۱۰۰-۳۰۰°C محاسبه شدند. در جدول (۲ و ۳)، تغییرات هدایت الکتریکی این ساختارها در هوا و در معرض ۱۰۰۰ppm متان ارائه شده‌اند. در همه دماها در هوا، هدایت الکتریکی SnO₂ بالاتر از ساختارهای داپ شده با فلز است. هدایت الکتریکی SnO₂ هیبرید شده با Pt از همه هیبریدهای دیگر کمتر است، در حالی که هدایت الکتریکی SnO₂ داپ شده با Pd بالاترین هدایت الکتریکی در بین هیبریدها

درجه سانتیگراد است. پس نقش موثر کاتالیست در کاهش دمای حسگری به گاز متان قابل مشاهده است. بالاترین میزان پاسخ مربوط به هیبرید دوفلزی SnO₂-0.5wt%PdPt در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد و برابر با ۵۲/۲۲٪ است.

در این دما پاسخ به ترتیب برای حسگر SnO₂-Pd، SnO₂-Pt و SnO₂-Pt برابر با ۱۲/۵، ۱۸ و ۱۳/۷ درصد است، که حاکی از تاثیر تشکیل ساختار کاتالیستی دوفلزی بر بهبود پاسخ حسگر و بهتر بودن خاصیت کاتالیستی پالادیوم به تنهایی نسبت به پلاتین به تنهایی برای گاز متان است. از آنجاییکه بالاترین پاسخ به گاز متان مربوط به هیبرید SnO₂-0.5wt%PdPt در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد است، برای سایر بررسی ها از این هیبرید و این دما، استفاده می شود.

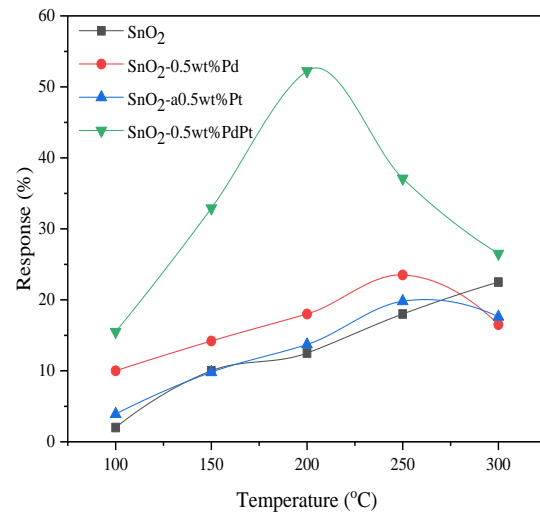
۳-۵-۴- نمودارهای پاسخ بر حسب دما و زمان

برای حسگر SnO₂-0.5wt% PdPt که بالاترین پاسخ را در دمای بهینه ۲۰۰ درجه سانتیگراد دارد، نمودار تغییرات پاسخ بر حسب زمان در دماهای ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به ۱۰۰۰ ppm متان، در شکل (۹) رسم شده است. در هر لحظه تغییرات پاسخ از معادله ۱ پیروی می کند. در بازه زمانی بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ ثانیه، پاسخ ابتدا به شدت افزایش می یابد و سپس ثابت می شود و پس از آن به صورت اکسپانسیلی افت می کند.



شکل (۹): تغییرات پاسخ نسبت به زمان برای هیبرید SnO₂-0.5wt% PdPt در بازه دمایی ۱۰۰-۳۰۰°C در حضور ۱۰۰۰ ppm متان

پاسخ به طرز قابل توجهی با افزایش دما، افزایش پیدا می کند [۲۴]. علت دیگر کمتر بودن پاسخ تا دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد می تواند حضور مولکول های آب بر روی سطح حسگر به عنوان رقیب گاز متان تا این دما باشد. در دمای ۱۵۰ درجه و بالاتر، مولکول های آب کاملاً تبخیر شده و سطح را کاملاً در اختیار مولکول های گاز هدف قرار می دهند [۲۵-۲۶].



شکل (۸): تغییرات پاسخ با دما برای حسگرهای SnO₂ و هیبریدی دماهای ۱۰۰-۳۰۰°C برای ۱۰۰۰ ppm متان

جدول (۴): تغییرات درصد پاسخ حسگرهای SnO₂ و هیبریدی با ساختارهای فلزی در دماهای ۱۰۰-۳۰۰°C برای ۱۰۰۰ ppm متان

درصد پاسخ حسگرها به ۱۰۰۰ ppm متان				دمای کاری
SnO ₂ -0.5wt%PdPt	SnO ₂ -0.5wt%Pt	SnO ₂ -0.5wt%Pd	SnO ₂	
۱۵/۵	۳/۹	۱۰	۲	۱۰۰
۳۲/۹	۹/۸	۱۴/۲	۱۰	۱۵۰
۵۲/۲۲	۱۳/۷	۱۸	۱۲/۵	۲۰۰
۳۷/۱	۱۹/۸	۲۳/۵	۱۸	۲۵۰
۲۶/۵	۱۷/۶	۱۶/۵	۲۲/۵	۳۰۰

نتایج نشان می دهد که حسگر SnO₂ در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به بالاترین میزان حساسیت به ۱۰۰۰ ppm گاز متان می رسد در حالی که این دما برای حسگرهای هیبریدی تک فلزی ۲۵۰ درجه سانتیگراد و برای حسگر هیبریدی دوفلزی برابر با ۲۰۰

دهنده بهتر بودن عملکرد کاتالیست‌های دوفلزی، در بهبود خواص حسگری SnO_2 نسبت به متان، در مقایسه با کاتالیست تک فلزی است.

جدول (۵): درصد پاسخ، زمان پاسخ و بازیابی حسگرهای SnO_2 و حسگرهای هیبریدی فلزی در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد

ماده حساس	زمان بازیابی (دقیقه)	زمان پاسخ (ثانیه)	درصد پاسخ
SnO_2	۱۱/۵	۵۰۰	۱۲/۵
$\text{SnO}_2\text{-Pd}$	۹/۸	۳۰۰	۱۸
$\text{SnO}_2\text{-Pt}$	۱۵/۳	۳۱۵	۱۳/۷
$\text{SnO}_2\text{-0.5wt\%PdPt}$	۳/۵۳	۹۴	۵۲/۲۲

۳-۶- تاثیر افزودن اکسید گرافن کاهش یافته

برای این منظور، تغییرات پاسخ با دما و زمان برای نانوحسگر هیبریدی $\text{SnO}_2\text{-rGO-PdPt}$ مورد بررسی قرار می‌گیرد تا هر گونه بهبودی در پاسخ در مقایسه با هیبرید $\text{SnO}_2\text{-PdPt}$ مشخص شود.

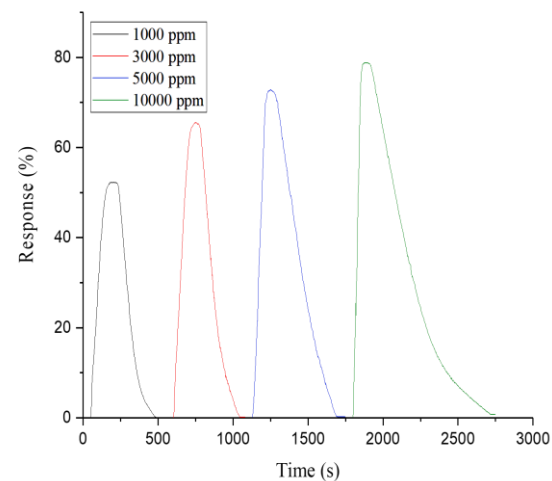
۳-۶-۱- نمودار تغییرات پاسخ با دما

تغییرات پاسخ با دما برای ۱۰۰۰ ppm متان برای $\text{SnO}_2\text{-PdPt}$ و $\text{SnO}_2\text{-rGO-PdPt}$ در شکل (۱۱) ارائه شده است. دمای بهینه برای $\text{SnO}_2\text{-rGO-PdPt}$ ۱۵۰°C است، در حالی که برای $\text{SnO}_2\text{-PdPt}$ این دما برابر با ۲۰۰°C است.

گروه‌های عاملی و عیوب موجود در سطح اکسید گرافن کاهش یافته که توسط SnO_2 و ساختار دوفلزی PdPt به وجود آمده‌اند می‌توانند به صورت محل‌های فعال برای جذب مولکولهای متان عمل کنند [۲۷-۲۸]. از طرف دیگر در نتایج آنالیزها نشان می‌دهد که ناحیه سطحی ویژه برای هیبرید $\text{SnO}_2\text{-rGO-PdPt}$ افزایش یافته است و لذا محل‌های بیشتری برای جذب مولکولهای اکسیژن و واکنش با متان فراهم می‌کند و سبب پاسخ بیشتر حسگر می‌شود [۲۶-۲۷]. حضور اکسید گرافن کاهش یافته در ساختار این هیبرید، مسیرهای انتقال الکترون جدیدی فراهم می‌کند و هدایت الکتریکی در نانوهیبرید را افزایش می‌دهد که دلیل مهمی برای

۳-۵-۵- تغییرات پاسخ بر حسب زمان با غلظت متان

آزمایش برای غلظت‌های ۱۰۰۰، ۳۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ ppm، در نرخ جریان ۱۶۰ sccm و دمای ۲۰۰°C برای حسگر هیبریدی $\text{SnO}_2\text{-0.5wt\%PdPt}$ انجام شد و پاسخ‌ها در شکل (۱۰) نمایش داده شده‌اند. نتایج حاکی از افزایش میزان پاسخ نانوحسگر در اثر افزایش غلظت متان است.



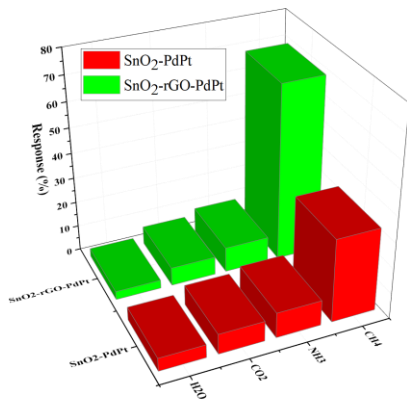
شکل (۱۰): نمودار پاسخ بر حسب غلظت متان برای حسگر هیبریدی $\text{SnO}_2\text{-0.5wt\%PdPt}$ در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد

۳-۵-۶- زمان پاسخ و بازیابی

جدول ۵، درصد پاسخ، زمان پاسخ و بازیابی حسگرهای SnO_2 خالص و هیبریدی را در دمای بهینه (۲۰۰ درجه سانتیگراد) نشان می‌دهد.

در بین این حسگرها، کمترین زمان پاسخ و بازیابی مربوط به حسگر $\text{SnO}_2\text{-0.5wt\%PdPt}$ است که به ترتیب ۹۴ ثانیه و ۳/۵۳ دقیقه است و بالاترین زمان پاسخ و بازیابی به حسگر SnO_2 خالص مربوط است، که نشان‌دهنده نقش کاتالیست دوفلزی در کاهش زمان پاسخ و بازیابی حسگرها و بهبود خواص حسگر است. همان طور که از جدول (۵)، مشخص است، کمترین پاسخ و بالاترین زمان پاسخ و بازیابی پس از SnO_2 خالص، مربوط به حسگرهای با کاتالیست تک فلزی شامل صفر درصد Pd ($\text{SnO}_2\text{-0.5wt\%Pd}$) است و پس از آن حسگر $\text{SnO}_2\text{-0.5wt\%PdPt}$ است که نشان

گازهای دیگر نشان دادند که نشان دهنده گزینش پذیری بالا نسبت به متان است.



شکل (۱۲): مقایسه گزینش پذیری حسگرهای SnO₂-PdPt و SnO₂-rGO-PdPt نسبت به ۱۰۰۰ ppm از گازهای CO₂، NH₃ و CO₂ و ۳۰ درصد رطوبت نسبی (H₂O) در ۱۵۰°C

نکته قابل جالب توجه، کاهش بسیار زیاد در پاسخ حسگر SnO₂-rGO-PdPt به آب در مقایسه با SnO₂-PdPt است که می تواند به طبیعت آب گریز اکسید گرافن کاهش یافته که حساسیت نسبت به آب را کاهش می دهد، نسبت داده شود [۲۹]. نقش اکسید گرافن کاهش یافته میانجی الکترون است که انتقال الکترون از سطح SnO₂ را افزایش می دهد و بنابراین بازیابی هدایت شبکه، سریعتر رخ می دهد و پاسخ در یک دمای مشخص بالاتر می رود. با در نظر گرفتن این واقعیت که در یک دمای ثابت، گازهای هدف متفاوت، قابلیت جذب متفاوتی دارند و یک گاز فقط زمانی می تواند توسط یک حسگر تشخیص داده شود که بتواند در سطح حسگر با گونه های یونی اکسیژنی واکنش دهد، دلیل گزینش پذیری نسبت به متان معقول تر به نظر می رسد. هر چند تحقیقات بر روی علت گزینش پذیری حسگرها، همچنان در جریان است.

۳-۶-۳- سازوکار حسگری متان توسط حسگر SnO₂-rGO-PdPt

۱- نقش آلیاژ PdPt

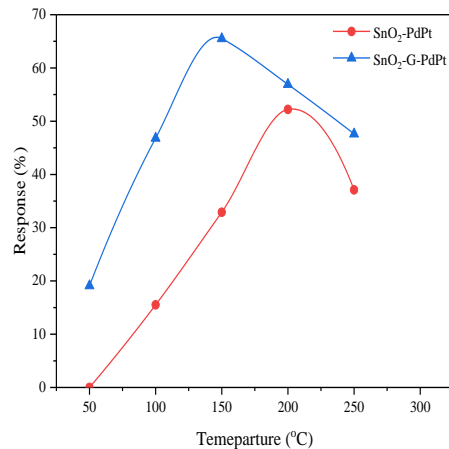
همان طور که انتظار می رفت، خواص الکتریکی (مقاومت،

افزایش پاسخ در دمای پایین است [۲۵].

مقادیر پاسخ و میزان زمان پاسخ و بازیابی حسگرهای SnO₂-PdPt و SnO₂-rGO-PdPt در دمای ۱۵۰ °C در جدول (۶) آورده شده است. نتایج حاکی از افزایش پاسخ و متعاقب آن کاهش زمان پاسخ و بازیابی نانوحسگر در اثر افزودن اکسید گرافن کاهش یافته است.

جدول (۶): مقادیر پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی در دمای ۱۵۰°C برای حسگرهای SnO₂-rGO-PdPt و SnO₂-PdPt

ماده حساس	پاسخ (%)	زمان پاسخ (s)	زمان بازیابی (دقیقه)
SnO ₂ -PdPt	۳۲/۶۴	۱۲۵	۴/۸
SnO ₂ -G-PdPt	۶۹/۵	۵۰	۴/۵



شکل (۱۱): تغییرات پاسخ با دما برای حسگرهای SnO₂-PdPt و SnO₂-rGO-PdPt

۳-۶-۲- گزینش پذیری

یکی از مهمترین مشخصه های کاربردی برای حسگرهای گازی، گزینش پذیری نسبت به گاز هدف است. برای این منظور پاسخ حسگرهای SnO₂-PdPt و SnO₂-rGO-PdPt در ۱۵۰ °C نسبت به ۱۰۰۰ ppm از متان، آمونیاک، دی اکسید کربن و ۳۰٪ رطوبت نسبی ارزیابی شده و در شکل (۱۲) نشان داده شده است. در مقایسه با پاسخ حسگر به متان، همه حسگرها پاسخ کمتری را به

دهد.

به این ترتیب، ترکیب دوفلزی PdPt پایداری و فعالیت بیشتری نسبت به تک فلز Pd دارد. با در نظر گرفتن اثر کاتالیستی PdPt و محل های فعال بیشتر در حسگر SnO₂ هیبرید شده با PdPt، جذب مولکولهای CH₄ بر روی سطح ترکیب دوفلزی و SnO₂ و واکنش آنها با گونه های یونی اکسیژنی بهبود یافته و پاسخ حسگر افزایش می یابد.

۲- نقش اکسید گرافن کاهش یافته

در هیبرید SnO₂-rGO-PdPt، در معرض متان، صفحات اکسید گرافن کاهش یافته که به خوبی از هم جدا شده اند، به عنوان هادی الکترون عمل می کنند و بنابراین الکترون های حاصل از واکنش کاتالیستی فلزات نجیب انجام شده در سطح SnO₂ می توانند به صفحات گرافنی منتقل شده و انتقال بیشتر الکترون در دمای پایینتر ممکن می شود. به علاوه، در فصل مشترک n-SnO₂ و p-rGO در نانوهیبرید، در نتیجه جفت شدن مجدد الکترون ها و حفره ها، اتصالات ناهمجنس n-p شکل می گیرند که سطح فرمی را جابجا کرده و یک ناحیه خالی از بار ثانویه ایجاد می کنند [۳۹].

ناحیه خالی از بار ثانویه، یک ناحیه فعال دیگر برای نفوذ گاز هدف و جذب الکترون ها از گاز کاهنده (CH₄) است که سبب افزایش هدایت الکتریکی و متعاقباً افزایش پاسخ می شود. با توجه به موارد گفته شده، افزایش سریعی در هدایت الکتریکی شبکه در دمای پایینتر رخ می دهد و پاسخ حسگر افزایش می یابد. اثر مهم دیگر اکسید گرافن کاهش یافته کاهش حساسیت نسبت به آب است که در بخش گزینش پذیری مطرح شد. اگرچه سازوکار پیشنهاد شده، اثبات نشده است و آزمایش های پیشرفته ای جهت دستیابی به مکانیزم دقیق حسگری این سیستم هیبریدی مورد نیاز است.

حسگرهای بهینه این کار پژوهشی، از نظر درصد پاسخ، زمان پاسخ و حد تشخیص با برخی از حسگرهای متان در مقالات دیگر مقایسه شده اند و نتایج حاصل از این مقایسه در جدول (۷) گزارش شده است.

هدایت و پاسخ) برای حسگرهای هیبریدی با ساختارهای فلزی، متفاوت از SnO₂ خالص است. این امر ناشی از اصلاح در سطح و بالک ماده به علت حضور Pd و Pt است.

سازوکار حسگری متان بر پایه جذب شیمیایی اکسیژن در سطح حسگر است. هنگامی که یونهای اکسیژن، الکترونها را به دام انداختند، یک ناحیه خالی از بار بر روی سطح لایه حسگر شکل می گیرد، لذا ماده حسگر در وضعیت مقاومت بالا قرار می گیرد. فعال ترین فلز برای اکسیداسیون متان، پالادیوم است [۳۰]، در حالی که قویترین کاتالیست برای واکنش های اکسیداسیون، پلاتین است [۳۱-۳۲]. در مورد تک فلز Pd، مولکولهای Pd اندرکنش ضعیفی با مولکولهای متان جذب شده بر سطح SnO₂ دارند و کمپلکس Pd^{δ+}(CH₄)^{δ-} با نظم بلند دامنه، شکل می گیرد که به تجزیه متان به CO₂ و H₂O کمک می کند و تغییرات در مقاومت را زیاد می کند. بنابراین خصوصیات حسگری SnO₂ را نسبت به متان در دمای ثابت بهبود می بخشد [۳۳-۳۴]. شکل فعال پالادیوم PdO است که در ابتدا خیلی فعال است و به علت شکل گیری Pd(OH)₂ در معرض آب، فعالیت خود را در حین واکنش کاتالیستی از دست می دهد و کاتالیست تک فلزی Pd غیرفعال می شود [۳۵].

ولی از آنجایی که آب یکی از محصولات تجزیه متان است، این نوع غیرفعال شدن اجتناب ناپذیر است. بنابراین، تک فلز پالادیوم نمی تواند به تنهایی به عنوان یک کاتالیست پایدار برای تجزیه متان به خوبی عمل کند و برای دستیابی به کارایی حسگری بالا، افزودن یک حامی فلزی مشخص ضروری است و با توجه به آنچه در منابع آمده است، اضافه شدن مقادیر بهینه از Pt به Pd، می تواند کاتالیست را پایدار کند و اکسیداسیون متان را شدت بخشد [۳۲، ۳۶].

گزارش های تجربی اثبات کرده اند که اثر ممانعتی آب بر روی پالادیوم می تواند با اضافه شدن پلاتین، کاهش یابد [۳۷]. به علاوه، از آنجایی که Pt نسبت به Pd، کاتالیست بهتری برای تجزیه اکسیژن است [۳۸]، در حضور کاتالیست دوفلزی نسبت به تک فلزی Pd، سرریزی بهتر اکسیژن و تجزیه بهتر متان می تواند رخ

Model Dev., Vol. 10, pp. 1261–1289, 2017.

[3] S. Houweling, P. Bergamaschi, F. Chevallier, M. Heimann, T. Kaminski, M. Krol, A. M. Michalak & P. Patra, "Global inverse modeling of CH₄ sources and sinks: an overview of methods", Atmos. Chem. Phys., Vol. 17, pp. 235–256, 2017.

[4] X. Jiang, D. Mira & D. L. Cluff, "The combustion mitigation of methane as a non-CO₂ greenhouse gas", Prog. Energy Combust. Sci., 2016.

[۵] ح. غیور، ا. نکوبین و ا.ع. نوربخش، "پوشش نانو سیم های اکسید روی بر روی الکتروود آرایه های درهم تنیده طلا و بررسی عملکرد نانو حسگر گازهای الکلی"، فصلنامه علمی پژوهشی - فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۲، صفحه ۲۲-۱۳، ۱۳۹۵.

[6] K. Jain, R. P. Pant & S. T. Lakshmikumar, "Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor", Sensors Actuators B Chem., Vol. 113, pp. 823–829, 2006.

[7] X. Zhou, Y. Xu, Q. Cao & S. Niu, "Metal-semiconductor ohmic contact of SnO₂-based ceramic gas sensors", Sensors Actuators B Chem., Vol. 41, pp. 163–167, 1997.

[8] W. Göpel & G. Reinhardt, "Metal oxide sensors: new devices through tailoring interfaces on the atomic scale", Sensors Updat., Vol. 1, pp. 49–120, 1996.

[9] W. Walukiewicz, "Mechanism of fermi-level stabilization in semiconductors", Phys. Rev. B., Vol. 37, pp. 4760, 1988.

[10] A. S. M. I. Uddin, D. T. Phan & G. S. Chung, "Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid", Sensors Actuators B Chem., Vol. 207 pp. 362–369, 2015.

[11] E. W. Hill, A. Vijayaraghavan & K. Novoselov, "Graphene sensors", Sensors Journal, IEEE., Vol. 11 pp. 3161–3170, 2011.

[12] L. Li, S. He, M. Liu, C. Zhang & W. Chen, "Three-dimensional mesoporous graphene aerogel-supported SnO₂ nanocrystals for high-performance NO₂ gas sensing at low temperature", Anal. Chem., Vol. 87, pp. 1638–1645, 2015.

جدول (۷): مقایسه درصد پاسخ، زمان پاسخ و حد تشخیص حسگرهای ساخته شده در این مقاله و سایر مقالات نسبت به متان

ماده اصلی	ماده افزودنی	پاسخ (%)	غلظت (ppm)	زمان پاسخ (ثانیه)	مرجع
SnO ₂	Ag	۷۵	۲۰۰۰	۱۲	[۱۳]
SnO ₂	rGO	۴۷/۶	۱۰۰۰	۶۱	[۴۰]
ZnO	Co	۹/۵	۶۰۰	۶۵	[۴۱]
SnO ₂	MWCNT	۴۵	۱۰۰۰۰	۱۶۱	[۴۲]
SnO ₂	PdPt	۵۲/۲۲	۱۰۰۰	۹۴	این مقاله
SnO ₂	rGO-PdPt	۶۹/۵	۵۰۰	۵۰	این مقاله

۴- نتیجه گیری

با استفاده از روش هیدروترمال، نانوذرات SnO₂ سنتز شد و توسط روش های شیمیایی با Pd، Pt، PdPt و Pt هیبرید شد و خواص حسگری نانوهیبریدهای ساخته شده نسبت به متان، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از بهبود خواص حسگری هیبرید SnO₂ با آلیاژ دوفلزی نسبت به هیبریدهای با ساختار تک فلزی است. به منظور بررسی تاثیر اکسیدگرافن کاهش یافته، به جای SnO₂ از هیبرید SnO₂-rGO استفاده شد و تاثیر قابل ملاحظه آن در کاهش دمای حسگری و افزایش میزان پاسخ مشاهده شد. پاسخ نانو حسگر SnO₂-PdPt در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد، به ۱۰۰۰ ppm از گاز متان ۵۲/۲۲٪ بود در حالی که نانو حسگر SnO₂-rGO-PdPt به همین مقدار از گاز متان در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد ۶۹/۵٪ پاسخ داد.

۵- مراجع

- [1] M. J. Prather & C. D. Holmes, "Overexplaining or underexplaining methane's role in climate change", Proc. Natl. Acad. Sci., 201704884, 2017.
- [2] A. Tsuruta, T. Aalto, L. Backman, J. Hakkarainen, I. T. Van Der Laan-Luijckx, M. C. Krol, R. Spahni, S. Houweling, M. Laine & E. Dlugokencky, "Global methane emission estimates for 2000–2012 from CarbonTracker Europe-CH₄ v1. 0", Geosci.

- oxide catalyst assisted SnO₂ thin film based SO₂ gas sensor”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 224, pp. 282–289, 2016.
- [24] G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimanoe & N. Yamazoe, “Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 80, pp. 125–131, 2001.
- [25] K. Anand, O. Singh, M. P. Singh, J. Kaur & R. C. Singh, “Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 195, pp. 409–415, 2014.
- [26] Q. Lin, Y. Li & M. Yang, “Tin oxide/graphene composite fabricated via a hydrothermal method for gas sensors working at room temperature”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 173, pp. 139–147, 2012.
- [27] R. K. Mishra, S. B. Upadhyay, A. Kushwaha, T. H. Kim, G. Murali, R. Verma, M. Srivastava, J. Singh, P. P. Sahay & S. H. Lee, “SnO₂ quantum dots decorated on RGO: a superior sensitive, selective and reproducible performance for a H₂ and LPG sensor”, *Nanoscale.*, Vol. 7, pp. 11971–11979, 2015.
- [28] H. Zhang, J. Feng, T. Fei, S. Liu & T. Zhang, “SnO₂ nanoparticles-reduced graphene oxide nanocomposites for NO₂ sensing at low operating temperature”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 190, pp. 472–478, 2014.
- [29] S. Basu & P. Bhattacharyya, “Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 173, pp. 1–21, 2012.
- [30] M. Lyubovsky & L. Pfefferle, “Complete methane oxidation over Pd catalyst supported on α -alumina. Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity”, *Catal. Today.*, Vol. 47, pp. 29–44, 1999.
- [31] S. Tymen, A. Undisz, M. Rettenmayr & A. Ignaszak, “Pt–Pd catalytic nanoflowers: Synthesis, characterization, and the activity toward electrochemical oxygen reduction”, *J. Mater. Res.*, Vol. 30, pp. 2327–2339, 2015.
- [۳۲] ر. خالقیان مقدم، “بررسی فعالیت کاتالیستی نانوکامپوزیت پالادیم- نانولوله های کربنی جهت الکترواکسایش متانول در پیل های سوختی و
- [13] Z. K. Horastani, S. M. Sayedi, M. H. Sheikhi & E. Rahimi, “Effect of silver additive on electrical conductivity and methane sensitivity of SnO₂”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 35, pp. 38–44, 2015.
- [14] P. G. Su & L. Y. Yang, “NH₃ gas sensor based on Pd/SnO₂/RGO ternary composite operated at room-temperature”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 223, pp. 202–208, 2016.
- [15] S. Ahmadnia-Feyzabad, A. A. Khodadadi, M. Vesali-Naseh & Y. Mortazavi, “Highly sensitive and selective sensors to volatile organic compounds using MWCNTs/SnO₂”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 166, pp. 150–155, 2012.
- [16] S. C. Chang, “Sensing mechanisms of thin film tin oxide”, *Chem. Sensors.*, Vol. 135, 1983.
- [17] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, D. E. Williams & B. C. Tofield, “Tin dioxide gas sensors. Part 2.—The role of surface additives”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.*, Vol. 84, pp. 441–457, 1988.
- [18] N. Yamazoe, Y. Kurokawa & T. Seiyama, “Effects of additives on semiconductor gas sensors”, *Sensors and Actuators.*, Vol. 4, pp. 283–289, 1983.
- [19] A. R. Phani, “X-ray photoelectron spectroscopy studies on Pd doped SnO₂ liquid petroleum gas sensor”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, pp. 2358–2360, 1997.
- [20] D. Haridas & V. Gupta, “Enhanced response characteristics of SnO₂ thin film based sensors loaded with Pd clusters for methane detection”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 166, pp. 156–164, 2012.
- [21] A. Cabot, A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante & N. Barsan, “Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances: Where and how stay the catalytic atoms?”, *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 79, pp. 98–106, 2001.
- [22] W. P. Kang, Y. Gurbuz, J. L. Davidson & D. V. Kerns, “A new hydrogen sensor using a polycrystalline diamond-based schottky diode”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, pp. 2231–2234, 1994.
- [23] P. Tyagi, A. Sharma, M. Tomar & V. Gupta, “Metal

doping of ZnO thin films”, Superlattices Microstruct., Vol. 78, pp. 61-70, 2015.

- [42] S. B. Naghadeh, S. Vahdatifar, Y. Mortazavi, A. A. Khodadadi & A. Abbasi, “Functionalized MWCNTs effects on dramatic enhancement of MWCNTs/SnO₂ nanocomposite gas sensing properties at low temperatures”, Sensors Actuators B Chem., Vol. 223, pp. 252-260, 2016.

۶-پی نوشت

- [1] Lower Explosive Level
[2] Upper Explosive Level
[3] Spill-over

مقایسه آن با کاتالیست پلاتینی، فصلنامه علمی پژوهشی - فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۱، صفحه ۱۶۱-۱۶۸، ۱۳۹۶.

- [33] Y. Li, H. Wang, Y. Chen & M. Yang, “A multi-walled carbon nanotube/palladium nanocomposite prepared by a facile method for the detection of methane at room temperature”, Sensors Actuators B Chem., Vol. 132, pp. 155-158, 2008.
- [34] Y. Lu, J. Li, J. Han, H. T. Ng, C. Binder, C. Partridge & M. Meyyappan, “Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors”, Chem. Phys. Lett., Vol. 391, pp. 344-348, 2004.
- [35] C. F. Cullis, T. G. Nevell & D. L. Trimm, “Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium”, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. Vol. 68, pp. 1406-1412, 1972.
- [36] G. Lapisardi, L. Urfels, P. Gélin, M. Primet, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Toppi & E. Tena, “Superior catalytic behaviour of Pt-doped Pd catalysts in the complete oxidation of methane at low temperature”, Catal. Today., Vol. 117, pp. 564-568, 2006.
- [37] K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, J. L. G. Fierro & S. G. Järås, “Influence of molar ratio on Pd-Pt catalysts for methane combustion”, J. Catal., Vol. 243, pp. 14-24, 2006.
- [38] J. W. Hong, S. W. Kang, B. S. Choi, D. Kim, S. B. Lee & S. W. Han, “Controlled synthesis of Pd-Pt alloy hollow nanostructures with enhanced catalytic activities for oxygen reduction”, ACS Nano., Vol. 6, pp. 2410-2419, 2012.
- [39] R. Ghosh, A. K. Nayak, S. Santra, D. Pradhan & P. K. Guha, “Enhanced ammonia sensing at room temperature with reduced graphene oxide/tin oxide hybrid films”, RSC Adv., Vol. 5, pp. 50165-50173, 2015.
- [40] S. Navazani, A. Shokuhfar, M. Hassanisadi, M. Askarieh, A. Di Carlo & A. Agresti, “Facile synthesis of a SnO₂@rGO nanohybrid and optimization of its methane-sensing parameters”, Talanta., 2018.
- [41] A. P. Rambu, N. Iftimie, V. Nica, M. Dobromir & S. Tascu, “Efficient methane detection by Co

Investigating the sensing properties of SnO₂-PdPt Nano hybrid toward methane gas and effect of adding reduced graphene oxide on improving its sensing performance

Shiva Navazani^{1,*}, Ali Shokuhfar², Mostafa Hassanisaadi³

1- PhD Student, Faculty of Materials Science and Engineering, Khaje Nasir University of Technology, Tehran, Iran

2- Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Khaje Nasir University of Technology, Tehran, Iran

3- Assistance Professor, Nanotechnology Research Center, Research Institute of the Petroleum Industry, Tehran, Iran

*Corresponding Author: shnavazani@mail.kntu.ac.ir

Abstract

In this paper, the sensing properties of SnO₂-PdPt nanohybrid to methane gas and effect of reduced graphene oxide (rGO) on improving its sensing performance was investigated. For this reason, first SnO₂ was synthesized by hydrothermal method and then hybridized by Pd, Pt and PdPt catalysts. For investigating the effect of rGO, by the in-situ hydrothermal method, SnO₂-rGO was synthesized instead of SnO₂. Results showed that the nanohybrid sensor with bimetallic alloy catalyst, had higher response at lower temperature compared with monometallic catalysts and on the other hand, adding rGO, reduced the optimum sensing temperature of SnO₂-PdPt and enhanced its response to methane. The SnO₂-PdPt nanosensor showed 52.22% response to 1000ppm CH₄ at 200°C. The sensing response and recovery times for this hybrid were 94s and 3.5min respectively, whilst the SnO₂-rGO-PdPt showed 69.5% response at 150°C to the same concentration of methane. The response and recovery times for this hybrid were 50s and 4.5min respectively.

Keywords: Nanosensor, SnO₂, PdPt bimetallic alloy, reduced graphene oxide, Methane gas.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Shiva Navazani, Ali Shokuhfar, Mostafa Hassanisaadi, Investigating the sensing properties of SnO₂-PdPt Nano hybrid toward methane gas and effect of adding reduced graphene oxide on improving its sensing performance, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(2), 87-102.