

## اندازه‌گیری ترکیبات آلی فرار توسط نانوکامپوزیت $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ رشد داده شده روی گرافن اکسید کاهش یافته

سوسن صمدی<sup>\*</sup>، اسماعیل پیرنظر<sup>۱</sup> و سید امیرعباس ذکریا<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
۲- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۱/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۳/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۴/۲۵

### چکیده

در این مقاله به منظور افزایش حساسیت سنجش ترکیبات آلی فرار، نانوکامپوزیت‌های  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  روی گرافن اکسید کاهش یافته رشد داده شدند. نانوکامپوزیت‌های  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  از طریق روش‌های هیدروترمال و سل-ژل سنتز شدند. گرافن اکسید به دو روش احیا شد. در حالت اول فقط از روش سولوترمال استفاده (RGO) و در حالت دوم، ابتدا با کمک هیدرازین هیدرات احیا و سپس به روش سولوترمال مجدداً احیا شد ( $\text{RGO}_2$ ). نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، تشکیل فاز آنتاز  $\text{TiO}_2$ ، RGO و  $\text{CeO}_2$  را تایید نمود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، تشکیل ساختار لایه‌ای گرافن اکسید کاهش یافته و تشکیل نانوذرات  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  در ابعاد نانومتر را نشان داد. همچنین آنالیز تفرق انرژی پرتو ایکس (EDS) وجود اکسیژن، تیتانیم، سریم و کربن را تایید نمود. حساسیت حسگرهای ساخته شده برای نمونه‌های آلی فرار نشان داد که RGO و  $\text{RGO}_2$  سبب افزایش حساسیت حسگر شده و حساسیت حسگر  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}_2$  نسبت به  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}$  بسیار مناسب‌تر است. حسگر  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}_2$  حدود ۳۶۰ واحد حساسیت را نسبت به ۳۰۰ ppm اتانول در دمای اتاق نشان داده است. لگاریتم حساسیت این حسگر دارای رابطه خطی نسبت به تغییرات غلظت اتانول بوده و نشان دهنده توانایی این حسگر برای اندازه‌گیری کمی اتانول است. زمان‌های پاسخ و بازیابی به عنوان دیگر خواص بهبود یافته حسگرها اندازه‌گیری شدند. مکانیسم سنجش حسگر بر اساس تغییر سد اتصال ناهمگن در ارتباط با  $\text{RGO}_2$ ،  $\text{CeO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذرات اکسید فلزی، حسگر گازی، گرافن اکسید کاهش یافته، نانوکامپوزیت.

### ۱- مقدمه

یافته و سلامت انسان‌ها و آب و هوای جهان را تحت تاثیر قرار می‌دهند، بنابراین تشخیص و اندازه‌گیری آنها حائز اهمیت است حسگرهای گازی جهت تشخیص وجود گازهای سمی مختلف، بسیار مهم هستند [۱]. ترکیباتی

بدلیل رشد چشمگیر صنعت، انواع آلاینده‌های گازی توسط صنایع مختلف از جمله خودروسازی تولید و در محیط انتشار

\* **عده‌دار مکاتبات:** سوسن صمدی

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یادگار امام شهر ری، گروه شیمی

تلفن: ۰۲۱-۵۵۲۲۹۳۴۷، دورنگار: ۰۲۱-۵۵۲۲۹۳۴۷، پست الکترونیکی: susansamadi@iausr.ac.ir

مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۸]. در تمامی مقالات یاد شده، بکارگیری گرافن اکسید کاهیده شده در ساخت حسگر، سبب بهبود حساسیت و افزایش کارایی آن شده است. مقالات متعددی در کاربرد سریا یا تیتانیا به عنوان حسگر گازه‌های مختلف به چاپ رسیده است [۱۹]. هدف اصلی از تحقیقات مرتبط با حسگرهای گازی، افزایش حساسیت، کاهش حد تشخیص و بهبود گزینش پذیری آنهاست. در این تحقیق، به منظور افزایش حساسیت، نانو ذرات  $\text{CeO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  روی گرافن اکسید کاهیده شده، رشد داده شده و توانایی آن به عنوان حسگر ترکیبات آلی فرار و در پایان مکانیسم پاسخ‌دهی حسگر مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد و روش‌ها

تیتانیم تترا‌ایزو پروپوکساید (TTIP)، نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ )،  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ ، هیدرازین هیدرات ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )، گرافیت، پتاسیم کلرات ( $\text{KClO}_3$ )، سدیم هیدروکسید ( $\text{NaOH}$ )، هیدروکسی پروپیل سلولوز (HPC) و سولفوریک اسید ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) از شرکت مرک تهیه و بدون هیچ گونه خلص سازی مجدد، استفاده شدند.

ساختار بلورین ترکیبات ساخته شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Philips PW 1800 Diffractometer با تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$ ) در محدوده  $2\theta$  از  $10^\circ$  تا  $70^\circ$  با سرعت اسکن  $4^\circ$  درجه بر دقیقه تعیین گردید. آنالیز EDS توسط Cambridge S360 انجام و مورفولوژی و ساختار هندسی نمونه‌های سنتز شده توسط FESEM (EM3200, KYKY) و TEM (CM30) بررسی شد.

### ۲-۲- سنتز گرافن اکسید کاهیده شده (RGO)

گرافن اکسید از طریق روش استادن‌مایر سنتز شد. در این روش یک گرم گرافیت در یک بشر ریخته و در حمام آب یخ، جهت جلوگیری از افزایش دما، قرار داده شد. سپس

همچون اکسیدهای فلزی که مقاومت الکتریکی آنها وابسته به جذب سطحی است، به طور گسترده‌ای به عنوان حسگرهای گازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲]. نیاز به بهبود حساسیت و گزینش پذیری بهتر، باعث شده تا تحقیقات گسترده‌ای صورت گیرد. بدین منظور روش‌های مختلفی شامل عامل‌دار کردن [۳]، تشکیل ساختارهای ناهمگن [۴]، دوپ فلزهای واسطه [۵] و تزئین (Decorated) [۶] برای بهبود حساسیت حسگرها، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از ساختار ناهمگن برای افزایش تغییر مقاومت حسگر در نتیجه جذب سطحی گاز هدف، بیش از سایر گزینه‌های مذکور، مورد توجه قرار گرفته [۷] و مقالات متعددی در این زمینه با استفاده از گرافن به چاپ رسیده است [۸].

گرافن، نانوساختار دوبعدی کربن (2D) بوده و پتانسیل بالایی در ساخت حسگرهای جدید دارد. خواص الکتریکی استثنایی (تحرك بسیار بالای حامل و ظرفیت)، خواص الکتروشیمیایی (سرعت بالای انتقال الکترون)، خواص نوری (توانایی بالای فرونشانی فلورسانس)، خواص ساختاری (ضخامت تک اتمی و نسبت سطح به حجم بسیار بالا) و یا خواص مکانیکی (مقاومت کششی فوق‌العاده و انعطاف پذیری بالا) گرافن را به یک گزینه منحصربفرد در ساخت حسگرها تبدیل کرده است [۹-۱۲].

حساسیت و انتخاب پذیری حسگرهای گاز شیمیایی مبتنی بر گرافن و مشتقات آن (اکسید گرافن (GO) و گرافن اکسید کاهیده شده (RGO)) را می‌توان با استفاده از ایجاد نقص در ساختار، عامل‌دار کردن یا ترکیب با مواد دیگر، همچون: اکسیدهای فلزی و مواد پلیمری، افزایش داد [۱۳-۱۵]. گوسال و همکاران حسگر گاز مبتنی بر  $\text{RGO-TiO}_2$  را ساخته و نشان دادند که دارای پاسخ و تکرارپذیری مناسب نسبت به متانول دارد [۱۶]. زیتو و همکاران حسگر  $\text{RGO-SnO}_2$  را ساخته و حساسیت آن را نسبت به اتانول و دیگر ترکیبات آلی فرار بررسی نموده‌اند [۱۷]. لی و همکاران پاسخ حسگر گاز نانوصفحات RGO اصلاح شده با  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  را جهت سنجش اتانول، آمونیاک، استون و متانول

قطره‌قطره تحت اختلاط شدید افزوده گردید. رسوب حاصل توسط سانتریفیوژ جداسازی و با آب مقطر و اتانول بدون آب شستشو داده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفت تا  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}$  حاصل شود. برای ساخت  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}$  تمامی مراحل تکرار شد با این تفاوت که از  $0.1\text{ g CeO}_2\text{-RGO}$  استفاده گردید. به منظور بررسی اثر گرافن اکسید کاهیده شده بر حساسیت، حسگرهای  $\text{CeO}_2\text{-RGO}$  و  $\text{CeO}_2\text{-RGO}$  نیز ساخته شدند.

#### ۲-۴- سیستم سنجش حسگر

ساختار حسگر، محفظه تست و مدار الکتریکی اندازه‌گیری در شکل ۱ نشان داده شده است. مدار اندازه‌گیری توسط پتانسیل ثابت  $5\text{ V}$  تغذیه شد.  $R_{\text{air}}$  نشان‌دهنده مقاومت ثابت و  $R_{\text{gas}}$  مقاومت حسگر بوده که در برابر اتمسفر گاز نمونه قرار می‌گیرد. افت ولتاژ ( $V_s$ ) در مقاومت  $R_a$  را می‌توان توسط دیتالاگر اندازه‌گیری نمود. پاسخ حسگر (S) به گاز هدف به صورتی تعریف شده که در آن  $R_{\text{air}}$  مقاومت حسگر در هوا و  $R_{\text{gas}}$  مقاومت در مخلوط هوا و گاز است و جریان ثابتی از گاز آرگون ( $50\text{ mL/min}$ ) به عنوان گاز حامل برای انتقال نمونه از محفظه تزریق به سطح حسگر استفاده شد. اندازه‌گیری حساسیت حسگرهای ساخته شده در  $25^{\circ}\text{C}$  در سیستم با شرایط پایدار نسبت به متانول، اتانول و ۲-پروپانول مورد سنجش قرار گرفت.

#### ۲- نتایج و بحث

##### ۳-۱- بررسی نانوساختارهای سنتز شده

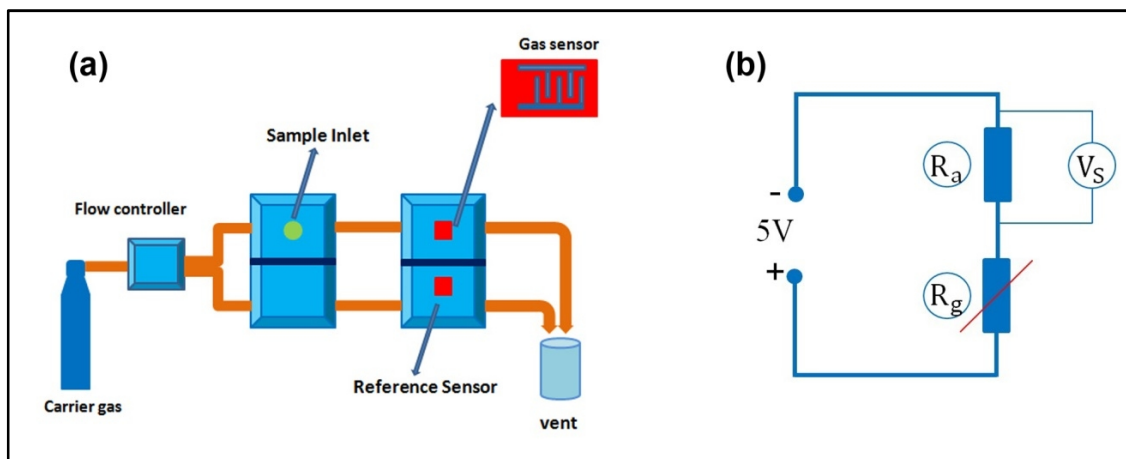
به منظور شناسایی ساختار و فاز کریستالی تشکیل شده در نمونه‌ها از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. الگوهای XRD نانوساختارهای سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲a الگوی پراش اشعه ایکس RGO را نشان

$18\text{ mL H}_2\text{SO}_4$  غلیظ و پس از آن  $9\text{ mL HNO}_3$  به آن افزوده شد. در انتها  $11\text{ g KClO}_3$  اضافه گردید. پس از اختلاط و ماندگاری در دمای محیط گرافیت اکسید حاصله توسط سانتریفیوژ جداسازی و تا  $\text{pH}=7$  شستشو داده شده و به مدت ۲ ساعت در آون خلاء خشک گردید و سپس در آب توسط حمام اولتراسونیک به گرافن اکسید تبدیل شد. گرافن اکسید به دو روش احیا شد. در روش اول گرافن اکسید به روش سولوترمال احیا شد که پس از این تحت عنوان RGO نامیده می‌شود. در روش دوم ابتدا توسط هیدرازین هیدرات در حمام روغن  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۲ ساعت احیا شد و پس از شستشو تا  $\text{pH}=7$  و خشک شدن مجدداً توسط روش سولوترمال نیز احیا گردید که از این پس تحت عنوان  $\text{RGO}_2$  از آن یاد خواهد شد.

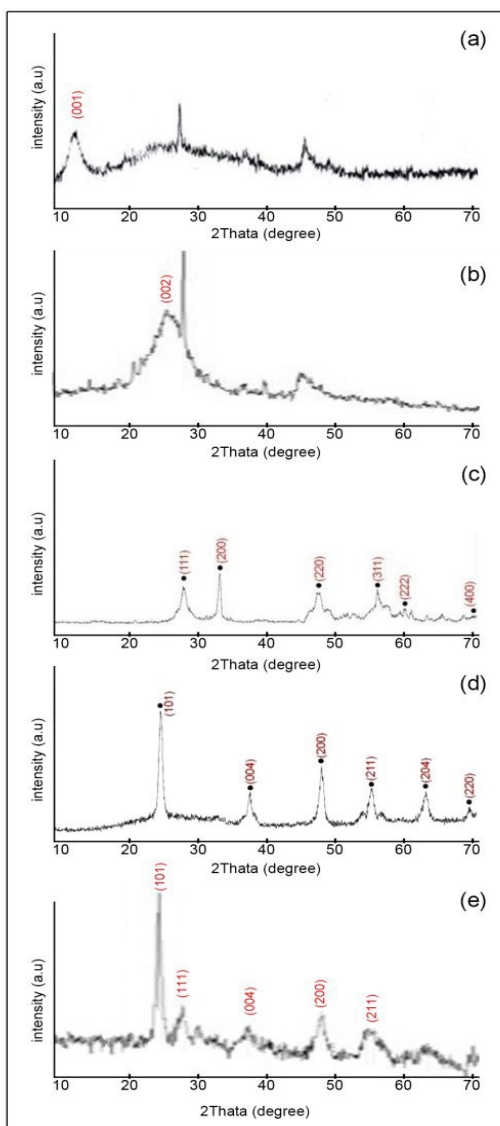
##### ۲-۳- سنتز $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}$ و $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}_2$

برای سنتز سریا، از روش چن و همکاران استفاده شد [۱۹]. در این روش  $5\text{ mL}$  از محلول  $0.4\text{ M Ce(NO}_3)_3$  به صورت قطره‌قطره به مقدار مشخصی از محلول تازه تهیه شده سود حاوی  $0.1\text{ g RGO}$  تحت اختلاط شدید افزوده شد. پس از آن مخلوط به ظرف تفلونی با ظرفیت  $70\text{ mL}$  به یک اتوکلاو منتقل و تحت عملیات حرارتی در  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. سپس اتوکلاو به آرامی تا دمای اتاق سرد و رسوب حاصله با آب مقطر و اتانول بدون آب شستشو داده شده و در هوا خشک گردید تا  $\text{CeO}_2\text{-RGO}$  بدست آید. تمامی عملیات مجدداً با  $\text{RGO}_2$  تکرار شد تا  $\text{CeO}_2\text{-RGO}_2$  حاصل شود. در مرحله بعد محلول ۱ شامل اتانول، نیتریک اسید و آب با نسبت مولی  $\text{EtOH/HNO}_3/\text{H}_2\text{O}=0.04/0.2/1$  و شامل TTIP و محلول ۲ شامل TTIP/EtOH=1/0.13 همراه با  $0.24\text{ g HPC}$  آماده شد. محلول ۱ به ۲ تحت اختلاط شدید افزوده گردید. سپس سل  $\text{TiO}_2$  بدست آمده به  $0.1\text{ g CeO}_2\text{-RGO}$  دیسپرس شده در  $100\text{ mL}$  آب مقطر به صورت





شکل ۱: شماتیک، (a) سیستم سنجش و (b) مدار الکتریکی اندازه‌گیری عملکرد حسگر گاز.



شکل ۲: الگوی XRD، (a) RGO، (b) CeO<sub>2</sub>، (c) CeO<sub>2</sub>، (d) TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-RGO<sub>2</sub> و (e) TiO<sub>2</sub>

می‌دهد. پیک با شدت نسبتاً بالا در حدود  $2\theta = 12^\circ$  را می‌توان به گرافن اکسید و پیک واقع در حدود  $2\theta = 26^\circ$  را به گرافن اکسید کاهش یافته، نسبت داد. در  $2\theta = 25^\circ$  پیک نسبتاً پهنی مشاهده می‌شود که مرتبط با مقدار کم گرافیت باقی‌مانده است. ارتفاع نسبی پیک‌ها، نشان دهنده مقدار فاز بلوری مرتبط با هر یک است، بنابراین می‌توان اذعان داشت که راندمان ساخت گرافن اکسید از گرافیت، بسیار مناسب بوده اما راندمان تبدیل GO به RGO کم است [۲۰]. الگوی پراش اشعه ایکس RGO<sub>2</sub> در شکل ۲b نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است، پیک مرتبط با گرافن اکسید از بین رفته و در حد نوفه مشاهده می‌شود. اما پیک مرتبط با گرافیت خود را واضح‌تر نشان می‌دهد. از طرف دیگر، پیک مرتبط با RGO رشد نسبتاً چشمگیری دارد، بنابراین می‌توان استنباط نمود که راندمان تبدیل گرافیت به GO نسبت به حالت قبل کمتر، اما راندمان تبدیل GO به RGO تقریباً صد در صد است. به عبارت دیگر، هیدرازین هیدرات عامل احیاکننده قوی‌تری نسبت به روش هیدروترمال است [۵]. در شکل ۲c پیک‌های موجود در الگوی XRD سریا به ترتیب در  $2\theta$  های برابر با  $28/95$ ،  $33/74$ ،  $47/75$ ،  $57/04$ ،  $59/52$  و  $69/4$  مطابق با نمایه میلر به ترتیب عبارت‌اند از:  $(111)$ ،  $(200)$ ،  $(311)$ ،  $(400)$  و  $(222)$ ، که با الگوی XRD فاز بلوری مکعبی خالص داده‌های استاندارد سریا (ساختار فلوریت JCPDS NO.34-0349) مطابقت دارند [۲۱].

الگوی XRD نانوذرات  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  در شکل ۲c نشان داده شده است. پیک‌های موجود در  $2\theta$ ‌های حدود ۲۵، ۳۸، ۴۸، ۵۵، ۶۲ و ۶۹ طبق نمایه میلر به ترتیب مرتبط با صفحات بلوری: (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۰۴) و (۲۲۰) هستند. الگوی XRD نانوذرات  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  دارای دو مجموعه پیک است. یک مجموعه مربوط به فاز آناتاز  $\text{TiO}_2$  ( $2\theta=25$ ) [۱۹] و مجموعه دیگر مربوط به  $\text{CeO}_2$  است. همان‌گونه که در شکل مشخص است شدت پیک‌های پراش نمایه شده سریا با ساختار فلوریت در نانوذرات  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  یا مستتر شده و یا کاهش یافته است که می‌توان آن را به قرار گرفتن  $\text{TiO}_2$  روی سریا نسبت داد. شکل ۲e الگوی XRD

نانو کامپوزیت  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}_2$  را نشان می‌دهد. تمامی پیک‌های مرتبط به سریا، تیتانیا و گرافن اکسید کاهیده شده را می‌توان با شدت‌های متفاوت، ملاحظه نمود.

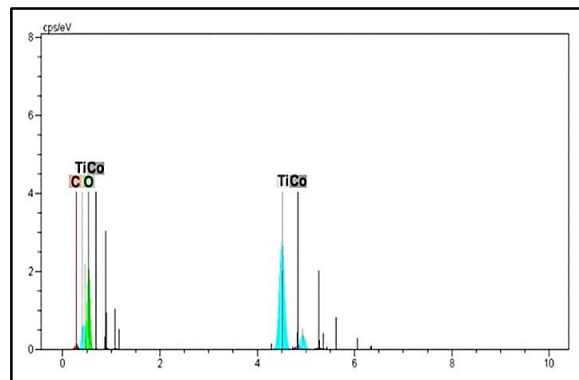
شکل ۴d مربوط به تشکیل نانو کامپوزیت  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  رشد داده شده روی RGO است. احتمالاً نانوذرات مشاهده شده همان نانو کامپوزیت  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  بوده و بسیار یکنواخت با محدوده پراکندگی اندازه ذرات بسیار کم تشکیل شده است. ساختار لایه‌ای  $\text{RGO}_2$  در اثر تشکیل نانوذرات روی آن پوشیده شده و قابل تشخیص نیست.

تصاویر میکروسکوپ TEM ریزساختار نانو کامپوزیت  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}_2$  در شکل ۵ بررسی دقیق‌تر ریزساختار آن را ممکن می‌سازد. تصویر تشکیل ذرات نانو کامپوزیت  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  روی سطح گرافن اکساید کاهیده شده را به خوبی نشان می‌دهد. نانوذرات کاملاً کروی بوده و به صورت تقریباً یکنواخت قرار گرفته‌اند.

### ۳-۲- عملکرد حسگر

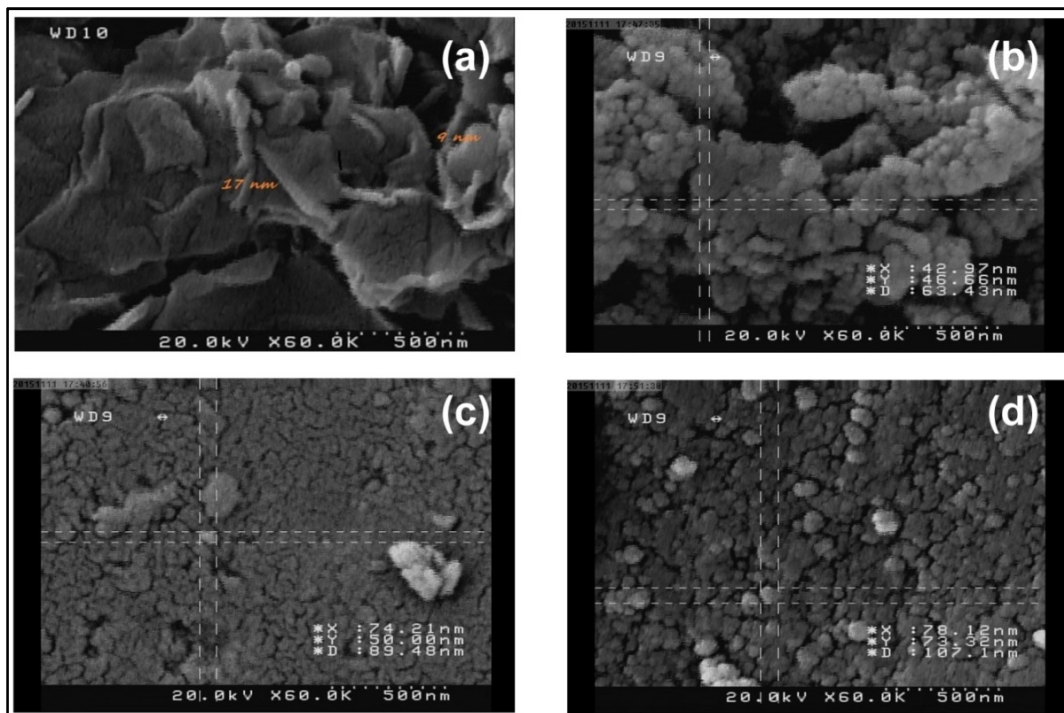
به منظور بررسی تاثیر رشد نانو کامپوزیت  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  بر RGO و  $\text{RGO}_2$  حسگرهای مختلف ساخته و حساسیت آنها نسبت به اتانول در غلظت ۳۰۰ ppm و شرایط مشابه اندازه‌گیری شد. در شکل ۶ پاسخ دینامیکی حسگرهای گاز نشان داده شده است. مقاومت الکتریکی با قرارگیری در معرض گاز هدف دستخوش تغییر قرار گرفته و پس از حذف گاز مورد نظر به مقدار اولیه خود باز می‌گردد. بر طبق شکل ۶ حسگرهای نانوذرات  $\text{CeO}_2$  و  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  بدلیل مقاومت ذاتی بالا، نسبت به میزان نمونه تزریقی حساسیت قابل توجهی را نشان نداده‌اند.

سنتز نانوذرات  $\text{CeO}_2$  روی گرافن اکسید کاهش یافته و ایجاد ساختارهای  $\text{CeO}_2\text{-RGO}$  و  $\text{CeO}_2\text{-RGO}_2$  حساسیت هر دو نوع حسگر نسبت به  $\text{CeO}_2$  را بهبود داده است ولی بدلیل هدایت بالای گرافن، حساسیت حسگر  $\text{CeO}_2\text{-RGO}_2$  به‌طور

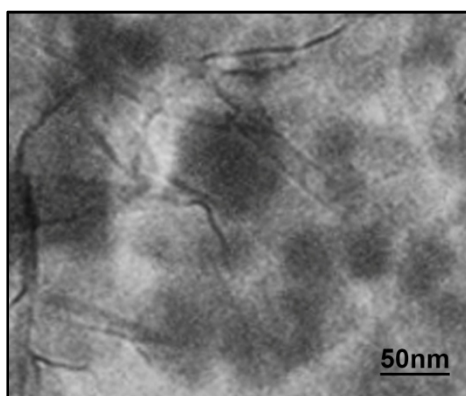


شکل ۳: طیف EDS نانوذرات  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{RGO}_2$ .

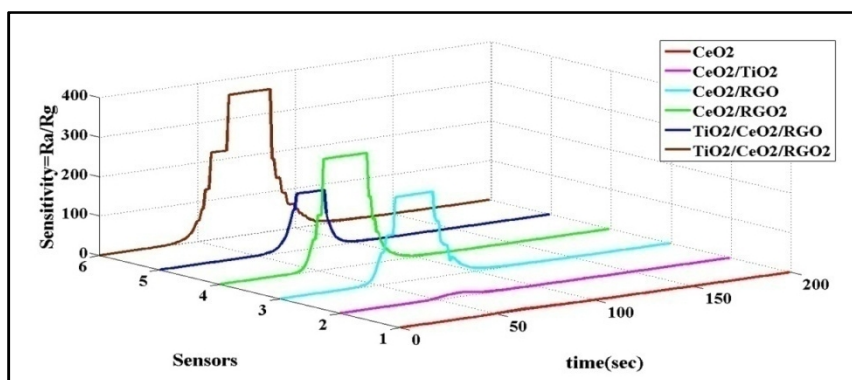
مورفولوژی سطح نمونه‌های ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۴a تشکیل ساختار لایه‌ای گرافن اکسید کاهیده شده با ضخامت ۹-۱۷ nm را نشان می‌دهد [۵]. شکل ۴b مربوط به  $\text{CeO}_2\text{-RGO}$  است. ساختار لایه‌ای گرافن اکسید کاهیده شده در آن به خوبی مشخص است و نانوذرات کروی تشکیل شده را می‌توان به نانوذرات سریا نسبت داد. محدوده پراکندگی اندازه ذرات در آن نسبتاً زیاد است و کلوخه شدن در آن مشاهده می‌گردد. شکل ۴c نشان دهنده تصاویر مرتبط با



شکل ۴: تصاویر، (a) گرافن اکسید کاهیده شده (RGO)، (b) نانوذرات CeO<sub>2</sub>-RGO، (c) نانوذرات TiO<sub>2</sub>-RGO و (d) نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-RGO<sub>2</sub>.



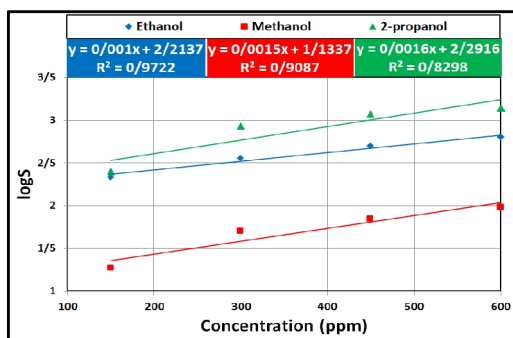
شکل ۵: تصویر TEM نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-RGO<sub>2</sub>.



شکل ۶: پاسخ نانوذرات در دمای محیط نسبت به ۳۰۰ ppm از اتانول.

عملکرد حسگرهای سنتز شده، حساسیت آن‌ها نسبت به سایر ترکیبات آلی فرار همچون کربن تراکلرید، دی کلرومتان، و ۲-دی کلرواتان و تتراهیدروفوران مورد ارزیابی قرار گرفت ولی حسگرها هیچ گونه حساسیتی نسبت به مواد مذکور نشان نداده‌اند.

زمان‌های پاسخ و بازیابی به محرک‌های مختلف یکی از پارامترهای مهم کاربرد یک حسگر محسوب می‌گردد. زمان‌های پاسخ و بازیابی کوتاه‌تر، توانایی حسگر را در ایجاد پاسخ مستقل نسبت به محرک‌های پی‌درپی نشان می‌دهد. این ویژگی‌ها برای نمونه‌های مورد آزمایش در غلظت ۳۰۰ ppm اتانول، متانول و ۲-پروپانول اندازه‌گیری و در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به داده‌های بدست آمده مشخص می‌گردد که حضور گرافن اکسید کاهنده تأثیر قابل توجهی بر میزان حساسیت داشته اما بر روی زمان‌های پاسخ ( $res_1$ ) و بازیابی ( $rec_1$ ) تأثیر چندانی ندارد. بر اساس داده‌های بدست آمده متانول سریع‌ترین و ۲-پروپانول آهسته‌ترین زمان پاسخ را ارائه داده‌اند. جزئیات بیشتر پیرامون علت آن در قسمت مکانیسم پاسخ‌دهی بیان شده است. برای کاربرد عملی، حسگر مناسب نه تنها باید حساسیت بالایی داشته باشد، بلکه باید توانایی تشخیص سریع و دقیق نیز داشته باشد. به منظور نشان دادن پیشرفت حسگر ساخته شده نتایج بدست آمده با ادبیات جهت سنجش اتانول مقایسه گردیده و در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، حساسیت حسگر ساخته شده نسبت به سایر نمونه‌ها مناسب‌تر است.



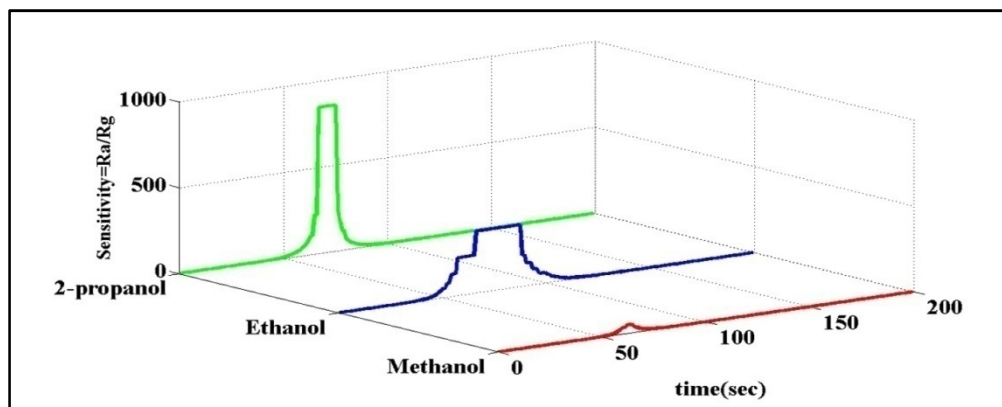
شکل ۷: نمودار لگاریتم حساسیت حسگر  $TiO_2-CeO_2-RGO_2$  نسبت به اتانول، متانول و ۲-پروپانول.

چشمگیری افزایش یافته و بیشترین حساسیت در حسگر  $TiO_2-CeO_2-RGO_2$  مشاهده می‌شود. احتمالاً با افزودن پلیمر HPC در ساخت تیتانیا و حذف آن طی مرحله کلسیناسیون و ایجاد نانوحفره‌های زیادی بین ذرات  $TiO_2$ ، سطح ویژه نانوذرات افزایش یافته و در نتیجه مولکول‌های اکسیژن راحت‌تر نفوذ کرده و الکترون‌های ساختار را به دام می‌اندازند و سبب افزایش مقاومت حسگر در برابر هوا می‌گردند، بنابراین در حضور گاز احیاء کننده اتانول، الکترون‌های به دام افتاده، رها شده و مقاومت حسگر به صورت چشمگیری کاهش می‌یابد، به عبارت دیگر تغییر مقاومت حسگر در برابر هوا و گاز هدف، زیاد بوده و در نتیجه حساسیت حسگر افزایش می‌یابد. علاوه بر این تمام حسگرها دارای رفتار برگشت پذیر هستند. به منظور بررسی حساسیت حسگر  $TiO_2-CeO_2-RGO_2$  نسبت به تغییر غلظت گاز هدف، غلظت‌های ۱۵۰، ۳۰۰، ۴۵۰ و ۶۰۰ ppm از ترکیبات آلی فرار شامل متانول، اتانول و ۲-پروپانول انتخاب و نمودار لگاریتم حساسیت حسگر نسبت به غلظت در شکل ۷ رسم شد و  $R^2$  آنها محاسبه گردید.

نتایج نشان می‌دهد که لگاریتم پاسخ حسگر نسبت به تغییر غلظت متانول و اتانول از حالت خطی مناسبی برخوردار است، اما بهترین رابطه خطی در ارتباط با اتانول مشاهده می‌گردد که کاربرد آن به عنوان یک حسگر قابل اعتماد برای اندازه‌گیری کمی اتانول را تأیید می‌کند. در شکل ۸ قیاس کلی بین میزان حساسیت حسگر نسبت به اتانول و متانول و ۲-پروپانول در غلظت ۳۰۰ ppm نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است حسگر نسبت به ۲-پروپانول دارای پاسخ قوی‌تری است. این امر کاربرد حسگر ساخته شده را برای تشخیص کیفی ۲-پروپانول مشخص می‌کند.

شایان ذکر است در تمامی نمونه‌ها (اتانول، متانول و ۲-پروپانول) حسگر ساخته شده توسط  $RGO_2$  حساسیت بیشتری نسبت به ساخت حسگر با استفاده از RGO از خود نشان داد، اما این تغییر حساسیت نسبت به ۲-پروپانول چشمگیرتر است. به منظور بدست آوردن ارزیابی دقیق از





شکل ۸: میزان حساسیت حسگر  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}_2$  نسبت به سه نمونه تزریقی در غلظت ۳۰۰ ppm در دمای محیط.

جدول ۱: زمان‌های پاسخ و بازیابی حسگرها برای نمونه‌های مختلف.

Materials	Methanol		Ethanol		2-propanol	
	res <sub>t</sub>	rec <sub>t</sub>	res <sub>t</sub>	rec <sub>t</sub>	res <sub>t</sub>	rec <sub>t</sub>
$\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{RGO}_2$	۲۳	۳۱	۳۷	۱۰۹	۳۸	۱۱۳
$\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{RGO}$	۲۰	۴۳	۴۲	۷۷	۴۳	۹۵
$\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	۱۸	۹۱	۲۸	۷۵	۳۳	۶۸
$\text{CeO}_2/\text{RGO}$	۴۲	۸۷	۳۰	۱۰۷	۳۶	۱۱۸
$\text{CeO}_2/\text{RGO}_2$	۳۶	۴۵	۲۳	۹۰	۲۹	۷۲

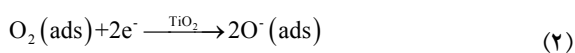
- res<sub>t</sub>: Response time (s), rec<sub>t</sub>: Recovery time (s)

جدول ۲: مقایسه ویژگی‌های حسگر تشخیص گاز اتانول بر اساس نانوکامپوزیت‌های مختلف.

مواد	دمای کار (°C)	غلظت (ppm)	پاسخ (Rg/Ra)	مرجع
RGO/SH 1%	۱۵۰	۱۰۰	۱/۱	[۱۴]
RGO/CoTiO <sub>3</sub>	۱۹۵	۱۰	۵/۵	[۲۲]
RGO/SnO <sub>2</sub>	۳۰۰	۱۰۰	۷۰	[۱۷]
NiCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /RGO	۱۰۰	۱۰۰	۲/۶۵	[۱۸]
$\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{RGO}$	۲۵	۳۰۰	۳۶۰	در مقاله حاضر

### ۳-۳- بررسی فرآیند سنجش

صورت معادله‌های زیر انجام می‌شود:



سازوکار سنجش گاز هدف برای نیمه‌هادی‌های نوع-n

سازوکار سنجش ترکیبات آلی فرار مانند اتانول توسط حسگرهای گاز نیمه‌هادی را می‌توان بر اساس مدل سطح تخلیه و سد شاتکی در نظر گرفت [۲۳]. در فرآیند سنجش گازهای کاهنده مبتنی بر نانوذرات، اکسیژن موجود در هوا ابتدا بر روی سطح حسگر جذب سطحی شده و الکترون‌های  $\text{CeO}_2$  را جذب می‌کند. در حسگر حاضر بدلیل نقش کاتالیستی  $\text{TiO}_2$ ، این فرآیند سریع‌تر و با راندمان بالاتری به

توجه به خاصیت هدایت ذاتی بالاتر بدلیل احیا قوی تر گرافن اکسید نسبت به  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}$  قابل توجه تر است. سازوکار پاسخ دهی حسگرها در دمای محیط با نظریه اتصال نیمه‌هادی‌های ناهمگن منطبق بوده و توجه پذیر است. نتایج نشان داده‌اند که حسگر  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}_2$  برای تشخیص کیفی ۲-پروپانول و اندازه‌گیری کمی اتانول از حساسیت مناسبی برخوردار است.

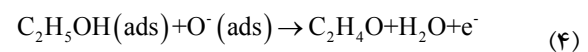
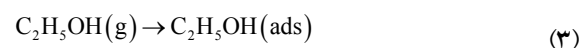
### سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری در بدست آوردن نتایج تحقیق حاضر، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

### مراجع

- [1] I. Choudhuri, N. Patra, A. Mahata, R. Ahuja, B. Pathak, *Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 2015, 24827.
- [2] Z.U. Abideen, J.H. Kim, A. Mirzaei, H.W. Kim, *Sensors and Actuators B*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.210>.
- [3] B. Li, J. Xia, J. Liu, Q. Liu, G. Huang, H. Zhang, X. Jing, R. Li, J. Wang, *Chemical Physics Letters*, **703**, 2018, 80.
- [4] J. Wu, K. Tao, J. Zhang, Y. Guo, J. Miao, L.K. Norford, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2016, 8130.
- [5] J. Kaur, K. Anand, A. Kaur, R.C. Singh, *Sensors and Actuators B*, [doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.159](https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.159).
- [6] B. Cho, J.W. Yoon, M.G. Hahm, D.H. Kim, A.R. Kim, Y.H. Kahng, S.W. Park, Y.J. Lee, S.G. Park, J.D. Kwon, C.S. Kim, M. Song, Y. Jeong, K.S. Nam, H.C. Ko, *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 2014, 5280.
- [7] J.H. Kim, A. Katoch, S.H. Kim, S.S. Kim, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 2015, 15351.
- [8] I. Karaduman, E. Er, H. Celikkan, N. Erk, S. Acar, *Journal of Alloys and Compounds*, [doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.152](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.152).
- [9] C. Bao, S. Bi, H. Zhang, J. Zhao, P. Wang, C.Y. Yue, J. Yang, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2016, 9437.
- [10] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, *Nature Materials*, **6**, 2007, 652.
- [11] T. Alizadeh, L.H. Soltani, *Sensors and Actuators B*, **234**, 2016, 361.
- [12] X. Li, Y. Zhao, X. Wang, J. Wang, A.M. Gaskov, S.A. Akbar, *Sensors and Actuators B*, **230**, 2016, 330.
- [13] Y. Luan, S. Zhang, T.H. Nguyen, W. Yangb, J.S. Noh, *Sensors and Actuators B*, **265**, 2018, 609.
- [14] J. Guo, X. Liu, H. Wang, W. Sun, J. Sun, *Materials Letters*, **209**, 2017, 102.
- [15] S.G. Chatterjee, S. Chatterjee, A.K. Ray, A.K. Chakraborty, *Sensors and Actuators B*, **221**, 2015, 1170.
- [16] S. Ghosal, P. Bhattacharyya, *Microelectronics Reliability*, **78**, 2017, 299.
- [17] C.A. Zito, T.M. Perfecto, D.P. Volanti, *Sensors and Actuators B*, **244**, 2017, 466.
- [18] X. Lia, Y. Zhao, X. Wang, J. Wang, A.M. Gaskov, S.A. Akbar, *Sensors and Actuators B*, **230**, 2016, 330.

همچون سریا و تیتانیا بدلیل تغییرات مقاومت ناشی از یون‌های اکسیژن جذب سطحی شده ( $\text{O}^-(\text{ads})$ ) در مواجهه با گازهای کاهنده بوده که نتیجه آن تغییر اندازه منطقه تخلیه و مقاومت حسگر است. چنانچه گازهای احیاکننده با این حسگر در تماس قرار گیرند، الکترون‌های به تله افتاده آزاد شده و به توده باز می‌گردند که در نتیجه مقاومت حسگر کاهش می‌یابد. در زمان برخورد بخارهای اتانول با حسگر واکنش‌های شیمیایی مطابق معادله‌های زیر صورت می‌گیرد:



در نتیجه الکترون‌های به دام افتاده توسط مولکول‌های اکسیژن می‌توانند به باند هدایت  $\text{TiO}_2$  باز گردند که در اثر آن مقاومت کاهش می‌یابد. از آنجائیکه تابع کار  $\text{RGO}$  ( $6/8 \text{ eV}$ ) [۲۴] بیشتر از  $\text{TiO}_2$  ( $4/2 \text{ eV}$ ) و  $\text{CeO}_2$  ( $4/6 \text{ eV}$ ) است، با توجه به تفاوت تابع کار در حالت تعادل، اتصال‌های ناهمگن p-n در سراسر مرز اتصال  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  (نوع-n) و  $\text{RGO}_2$  (نوع-p) تشکیل می‌شود که جریان الکترون‌های اضافی به  $\text{RGO}_2$  را تسهیل نموده و در نتیجه حساسیت حسگر افزایش می‌یابد [۱۹].

### ۴- نتیجه‌گیری

به منظور بررسی اثر گرافن اکسید کاهیده شده بر حساسیت حسگر نانو کامپوزیت  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ، حسگرهای  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}$  و  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}_2$  از طریق فرآیند هیدروترمال و استادن‌مایر آماده شدند. این نانو ساختارها جهت مقایسه خواص سنجش نسبت به ترکیبات مختلف آلی فرار مورد آزمایش قرار گرفتند که در مقایسه با حسگر  $\text{CeO}_2$  برهنه و حسگر نانو کامپوزیت  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  حساسیت بیشتری را نشان داده‌اند، اما حساسیت  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-RGO}_2$  با

- [22] J. Lu, N. Jia, L. Cheng, K. Liang, J. Huang, J. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.129.
- [23] S. Park, G.J. Sun, H. Kheel, W.I. Lee, S. Lee, S.B. Choid, C. Lee, *Sensors and Actuators B*, **227**, 2016, 591.
- [24] B. Zhang, J. Liu, X.B. Cui, Y.L. Wang, Y. Gao, P. Sun, F. Liu, K. Shimanoe, N. Yamazoe, G. Lu, *Sensors and Actuators B*, **241**, 2017, 904.
- [19] Y.J. Chen, G. Xiao, T.S. Wang, F. Zhang, Y. Ma, P. Gao, C.L. Zhu, E. Zhang, *Sensors and Actuators B*, **156**, 2011, 867.
- [20] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **195**, 2014, 145.
- [21] G. Seong, M. Dejhosseini, T. Adschiri, *Applied Catalysis A, General*, **550**, 2018, 284.