

## اثر افزودنی‌های متفاوت بر ویژگی‌های حسگری قلع دی‌اکسید

اعظم انارکی فیروز<sup>۱\*</sup> و علیرضا محجوب<sup>۲\*</sup>

۱- دانشیار دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تهران، ایران

۲- استاد تمام دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۷، بازنگری: آذر ۱۳۹۷، پذیرش: دی ۱۳۹۷

**چکیده:** امروزه با توجه به آلودگی هوا ناشی از دود ماشین‌ها و کارخانه‌ها باید تمهیداتی برای آشکارسازی و پایش انتشار این ترکیب‌های آلوده‌کننده اندیشید. یکی از روش‌های آشکارسازی این ترکیب‌ها استفاده از حسگرهای اکسید فلزی نیم‌رسانا است. این حسگرهای گازی اکسید فلزی برای تشخیص گازها در کاربردهای خانگی، تجاری و صنعتی دارای مزایای بسیاری از جمله هزینه کم و تولید آسان هستند. به هر حال، کارایی این حسگرها به عوامل متفاوتی از جمله طبیعت ساختار، ریخت‌شناسی، مواد افزودنی دوپه‌شده به ساختار آن‌ها و ... بستگی دارد. از مهم‌ترین این حسگرها می‌توان به قلع دی‌اکسید اشاره کرد. از این رو، در این کار مروری اثر مواد افزودنی متفاوت شامل فلز، اکسید فلز و کربن بر ویژگی حسگری قلع دی‌اکسید مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که این مواد افزودنی بر ریخت‌شناختی، حساسیت، انتخاب‌پذیری، سرعت پاسخ و دمای پاسخ تأثیر می‌گذارند.

**واژه‌های کلیدی:** قلع دی‌اکسید، مواد افزودنی، حسگر

### مقدمه

در محیط‌زیست و ... استفاده کرد [۱ تا ۳]. بنابراین، مواد گوناگون از جمله اکسیدهای فلزی نیم‌رسانا، بسپارها و نانومواد کربنی برای تولید حسگرهای گازی که بتوانند گازهای سمی، خطرناک و قابل اشتعال را تشخیص دهند، به کار می‌روند. در حال حاضر، ساخت چنین حسگرهایی به دلیل پیچیدگی مواد و تجهیزها، بسیار گران‌قیمت بوده و به همین دلیل تمرکز زیادی برای ساخت حسگرهای ارزان‌تر و کارا تر و به‌وجود آمده است. در میان تمام مواد، اکسیدهای فلزی نیم‌رسانا به دلیل قیمت پایین، انعطاف‌پذیری در

طی چند سال گذشته، فناوری حسگری گاز توجه بسیاری از پژوهشگران را در بخش صنعت و دانشگاه به خود جلب کرده است. تعداد مقاله‌های مربوط به حسگری گازی با اکسیدهای فلزی به شدت افزایش یافته است. امروزه، نیاز شدیدی به تولید حسگرهای پایدار، حساس و ساده که بتواند مقادیر بسیار کم از گازها را شناسایی کند، احساس می‌شود. از این حسگرها می‌توان در صنایع ماشین، کاربردهای پزشکی، تشخیص گازها

تمام شکل‌های ارائه شده در این مقاله، از مراجع مربوط، مجوز انتشار دارند.

بر حساسیت و انتخاب‌پذیری قلع دی‌اکسید پرداخته می‌شود.

#### سازوکار اثر حسگری

اگرچه سازوکار دقیق این حسگرها مشخص نیست ولی دانستن سازوکار حسگری برای طراحی و تولید حسگرهای با توانایی بالا ضرورت دارد. به نظر می‌رسد که به‌دام افتادن الکترون‌ها در مولکول‌های جذب‌شده و خمیدگی پیوند القاء شده با این مولکول‌های باردار موجب تغییر در رسانایی می‌شوند. به‌طور کلی، مولکول‌های گازی اکسیژن روی سطح حسگر قلع دی‌اکسید جذب می‌شوند. گونه‌های اکسیژن جذب‌شده می‌تواند الکترون‌ها را از سطوح داخلی‌تر حسگر به‌دام بیندازد. بار منفی به‌دام افتاده باعث ایجاد یک ناحیه با کمبود الکترون شده که نتیجه آن کاهش رسانایی است [۲۴ تا ۲۶]. به‌عبارت دیگر، جذب مولکولی می‌تواند به دلیل یک‌بار خالص در سطوح رخ دهد که نتیجه آن ایجاد یک میدان الکتریکی است. این میدان الکتریکی باعث ایجاد خمش در نوارهای انرژی جامد می‌شود. یک‌بار منفی سطحی، نوارها را رو به بالا خمیده می‌کند (درواقع سطوح فرمی را به سمت داخل کاف نوار جامد می‌کشد). این عمل به‌طور مؤثر باعث کاهش غلظت حامل بار می‌شود که نتیجه آن ایجاد یک ناحیه کمبود الکترون است. این ناحیه دارای بار مثبت، بار منفی سطح را خنثی می‌کند [۲۷]. بررسی‌ها نشان داده است که مقدار خمش نوار به غلظت بارهای سطحی، غلظت اتم‌های دهنده یون شده و مقدار نقص‌ها بستگی دارد [۲۸]. اثر دیگر خمش نوار در سطح مواد حسگر بسپلور<sup>۲</sup> مربوط به مشارکت و افزایش پاسخ حسگری است. این اثر به دلیل تشکیل سدهای اسکاتکی در مرزهای بین دانه‌ای است [۲۹]. خمش نوار القاء شده با بارهای سطحی، ایجاد یک سد می‌کند که الکترون‌های رسانش باید در مقابل جریان یافتن در اطراف مرزهای بین دانه‌ای غلبه کنند. زمانی که حسگر در معرض گازهای متفاوت قرار می‌گیرد، مولکول‌های جذب‌شده به‌صورت شیمیایی یا یونی می‌توانند یک خمش نوار را از طریق برگشت الکترون‌های به‌دام افتاده القاء کنند که منجر به ایجاد

تولید، استفاده آسان و شناسایی گازهای متفاوت موردتوجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۴ تا ۷]. در سال‌های اخیر، با توسعه علم نانو تلاش‌های زیادی برای ساخت حسگرهای نانو ساختاری با اندازه و ریخت ویژه به‌دلیل افزایش حساسیت و انتخاب‌پذیری آن‌ها، انجام شده است [۸ تا ۱۳]. افزون بر مزایای سطح ویژه و پایداری شیمیایی خوب، حساسیت بالا و فعالیت‌های کاتالیستی متفاوت از دیگر مزایای این نوع حسگرها هستند [۱۴]. قلع دی‌اکسید یک نیم‌رسانا پایدار با کاف نوار<sup>۱</sup> ۳/۶ الکترون ولت است که ویژگی الکتریکی، نوری و پایداری شیمیایی خوب آن باعث شده که به‌عنوان یک حسگر خوب موردتوجه قرار گیرد [۷ تا ۱۷]. ویژگی‌های حسگری حسگرهای برپایه قلع دی‌اکسید را می‌توان با در نظر گرفتن عوامل متعددی مانند کاهش اندازه بلوری شدن، ریخت‌شناسی ویژه و افزودن برخی از فلزهای نجیب و یا اکسیدهای متفاوت فلزها به سطح کاتالیست، بهبود بخشید [۱۸]. با توجه به نسبت مولی اجزای موجود در نانوحندسازه‌هایی که بر پایه قلع دی‌اکسید حسگر استفاده می‌شوند، هر جزء به‌کار رفته در نانو ساختارها، ویژگی بازی، قدرت اسیدی و اکسایشی-کاهشی متفاوت در سطح را ایجاد می‌کنند. این عامل‌ها حساسیت و ویژگی کاتالیستی را تعیین می‌کنند [۱۹ و ۲۰]. در فناوری تولید حسگرهای مبتنی بر قلع دی‌اکسید، مهم‌ترین عامل که بر ویژگی تأثیر می‌گذارد، واردکردن مواد افزودنی متفاوت به این حسگرها است. قلع دی‌اکسید خالص، باوجود آن که مزایای مشخصی دارد (مانند ویژگی جذب سطحی خوب، پایداری شیمیایی بالا و مقاومت مکانیکی، شفافیت نوری در ناحیه مرئی، چسبندگی خوب به شیشه و دیگر سطوح، ویژگی الکتریکی عالی) ولی انتخاب‌پذیری خوبی را نسبت به گازهای متفاوت نشان نمی‌دهد [۲۱ تا ۲۳]. یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود انتخاب‌پذیری و افزایش حساسیت این حسگر، استفاده از مواد افزودنی متفاوت در ساختار این حسگر است. استفاده از مواد افزودنی می‌تواند مراکز فعال جدیدی را روی سطح ماده ایجاد کند یا ساختار الکترونیکی مواد را تغییر دهد. بنابراین، در این کار مروری به بررسی تأثیر مواد افزودنی متفاوت

1. Band gap 2. Polycrystal

فعالیت کاتالیستی، پتانسیل سطح، تشکیل حالت‌های انرژی برای مراکز دهنده و پذیرنده جدید شود. همچنین، بر ویژگی فیزیکی نانو ساختارهای قلع دی‌اکسید تأثیر بگذارند. بسته به نوع ماده افزودنی، مقاومت سطح متفاوت شده و بنابراین، ویژگی حسگری متفاوت می‌شود. به هر حال، خیلی از مواد افزودنی هم باعث تغییر الکترونیکی و هم ایجاد مراکز کاتالیستی جدید می‌شوند [۳۳].

*تأثیر مواد افزودنی بر ویژگی حسگری دی‌اکسید قلع*  
پژوهش‌های زیادی در این زمینه انجام شده که می‌توان به ترکیب قلع دی‌اکسید با مواد افزودنی متفاوت از نوع فلز، اکسیدهای فلزی، کربنی، بسپاری و ... اشاره کرد. پیوندهای ایجاد شده بین این ترکیب‌ها و قلع دی‌اکسید باعث تغییر ویژگی الکترونیکی شده و در نتیجه بر عملکرد حسگری تأثیر می‌گذارد [۳۴ و ۳۵].

*تأثیر افزودنی فلز بر ویژگی حسگری دی‌اکسید قلع*  
پاسخ‌گازی حسگر قلع دی‌اکسید می‌تواند با افزودن فلزهای متفاوت به دلیل ویژگی کاتالیستی آن‌ها افزایش یابد. در میان فلزهای متفاوت، فلزهای نجیب تأثیر بسزایی بر ویژگی حسگری دارند. در گزارش‌های انجام شده، فلز پالادیم به‌عنوان یک افزودنی مناسب که دارای بیش‌ترین فعالیت کاتالیستی در مقایسه با سایر فلزها از جمله پلاتین، طلا و ... معرفی می‌شود [۳۶ و ۳۷]. نکته بسیار جالب این بود که در بیشتر پژوهش‌های انجام شده افزودن این فلز باعث کاهش دمای عملکرد حسگر حتی تا دمای محیط شد [۳۸ و ۳۹]. سازوکار حسگری بر پایه این فلز بر قلع دی‌اکسید به دلیل کنترل سطوح فرمی و همچنین، بر اساس اسپیل‌اور گزارش شده است. در پژوهش‌های انجام شده دیگر، پالادیم را بر چند سازه‌های دیگر از قلع دی‌اکسید مانند  $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ ، گرافن اکسید، گرافن اکسید کاهش داده شده و ... قرار داده‌اند [۴۰]. پالادیم قرار داده شده بر گرافن اکسید کاهش داده شده حساسیت بالایی به گاز کربن مونوکسید و همچنین، گاز آمونیاک در دمای اتاق نشان می‌داد. علت آن افزایش سطح، هدایت خوب از گرافن اکسید کاهش داده شده و اثر کاتالیستی پالادیم افزوده شده است

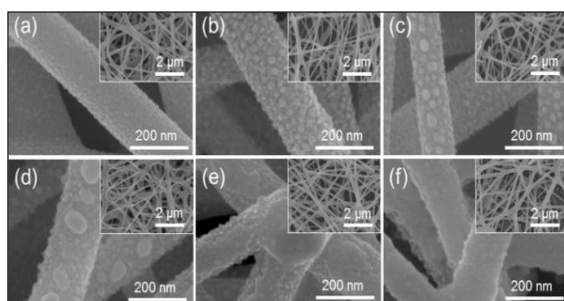
رسانایی‌های متفاوت می‌شوند. به‌طور کلی، گازهای کاهنده باعث افزایش رسانایی و گازهای اکسند باعث کاهش رسانایی حسگر قلع دی‌اکسید می‌شوند. گونه‌های اکسیژن منفی جذب شده، می‌توانند عامل ایجاد این پدیده باشند. بار منفی موجود در این گونه‌ها، باعث ایجاد خمش نوار به سمت بالا می‌شود. بنابراین، یک کاهش رسانایی رخ می‌دهد و واکنش این گونه‌های اکسیژن با گازهای کاهنده یا جایگزینی اکسیژن جذب شده با مولکول‌های دیگر می‌تواند خمش نوار را کاهش دهد که نتیجه آن افزایش رسانایی است [۳۰].

*تأثیر مواد افزودنی بر سازوکار حسگری دی‌اکسید قلع*  
افزودن مواد افزودنی (دوپه کردن) روشی است که برای بهبود ویژگی حسگری به کار گرفته می‌شود. دلیل آن افزایش فعالیت کاتالیستی و تنظیم مقاومت الکترونیکی اکسید فلز است. افزودنی‌ها از طریق دو سازوکار شیمیایی و الکترونیکی می‌توانند بر ویژگی حسگری تأثیر بگذارند [۳۱]. حساسیت شیمیایی زمانی اتفاق می‌افتد که این مواد افزودنی نشانده شده به‌عنوان کاتالیست عمل کنند و فرآورده‌های واکنش‌ها سبب یک پاسخ‌گازی شود. بنابراین، برای بهبود عملکرد ویژگی حسگری نسبت به گاز معین می‌توان از مراکز کاتالیستی جدید استفاده کرد. سطح نانو ساختارهای قلع دی‌اکسید با جاهای خالی اکسیژن که مراکز فعال هستند، شناسایی می‌شوند ولی این سطح انتخاب‌پذیر نیست، زیرا این سطح با مولکول‌های متفاوت گازی در یک زمان می‌تواند واکنش دهد. بنابراین، برای افزایش انتخاب‌پذیری سطح قلع دی‌اکسید، به مراکز فعال جدید نیاز است. این مراکز با مواد افزوده شده به نانو ساختارهای قلع دی‌اکسید، ایجاد می‌شود [۳۲].

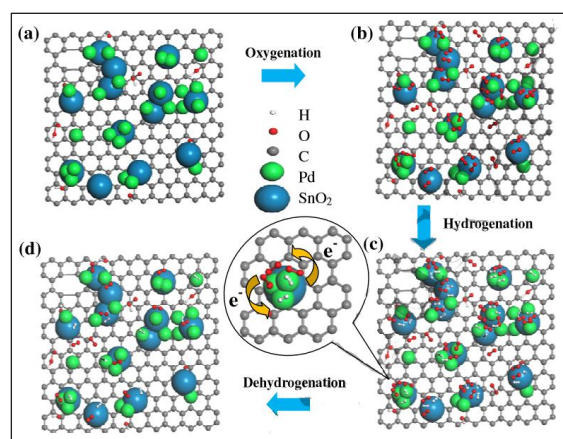
حساسیت الکترونیکی به دلیل به هم پیوستن انرژی فرمی مواد افزودنی با نیم‌رسانا اتفاق می‌افتد. سد اسکاتکی در سطوح داخلی با استفاده از به هم پیوستن سطوح فرمی و نوارهای خمیده ایجاد می‌شود که این عمل سبب ایجاد یک ناحیه باردار در حسگر گازی شده و به دنبال آن باعث پاسخ حسگری می‌شود. مواد افزودنی می‌توانند باعث تغییر در غلظت بار شبکه قلع دی‌اکسید،

[۴۱]. همچنین، در پژوهشی که توسط پنگ و همکارانش انجام شد، نانوجندسازه تهیه‌شده Pd/SnO<sub>2</sub>/RGO حساسیت بالایی به گاز هیدروژن نشان می‌داد [۴۲]. آن‌ها دلیل افزایش حساسیت را ایپوندهای p-n ایجادشده بین قلع دی‌اکسید (n) و گرافن اکسید کاهش داده‌شده (p) اعلام کردند. همچنین، افزایش انتخاب‌پذیری، حد تشخیص پایین و تکرارپذیری بالای آن را به اثرهای ترکیبی پالادیم و قلع دی‌اکسید نسبت دادند. شکل ۱، طرح‌واره سازوکار حساسیت این ترکیب‌ها را نشان می‌دهد.

شکل ۲ تصاویر SEM این ترکیب‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۲ تصاویر SEM از قلع دی‌اکسید خالص (a) و به ترتیب درصدی ۲/۰، ۳/۰، ۴/۱، ۴/۲ و ۵/۳ نانوذره‌های پلاتین قرار داده‌شده بر قلع دی‌اکسید (به ترتیب (f و b، c، d، e) [۴۷]

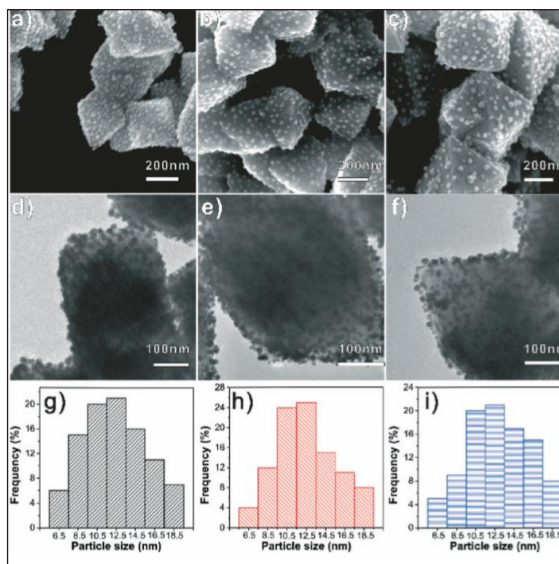


شکل ۱ طرح‌واره سازوکار نانوجندسازه Pd/SnO<sub>2</sub>/RGO نسبت به گاز هیدروژن [۴۲]

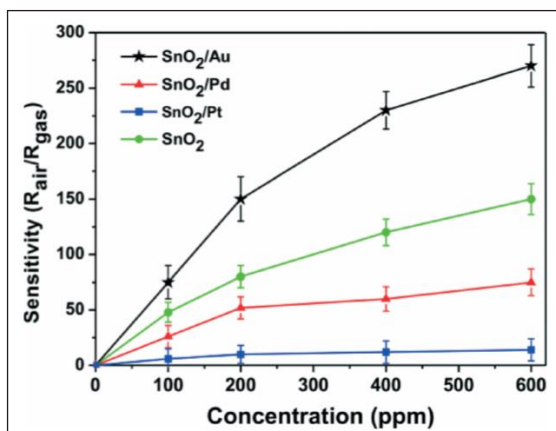
نتایج نشان می‌دهد که افزودن پلاتین باعث تغییر ویژگی حسگری قلع دی‌اکسید می‌شود. این تغییر ویژگی به دلیل اثرهای سینرجیک ناشی از تفاوت تابع کار بین قلع دی‌اکسید و پلاتین و همچنین، خاصیت کاتالیستی پلاتین است. در پژوهشی، اثر سه فلز پالادیم، طلا و پلاتین بر عملکرد حسگری قلع دی‌اکسید مورد بررسی قرار گرفت [۴۸]. این فلزها بر صفحه (۲۲۱) قلع دی‌اکسید نشانده شدند. شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به این ترکیب‌ها و شکل ۴ نمودار حساسیت این ترکیب‌ها را نسبت به گاز اتانول نشان می‌دهد. در میان این فلزها نشانده شده روی این صفحه ویژه، طلا اثر مثبتی برای افزایش حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگر قلع دی‌اکسید نشان می‌دهد. دلیل حساسیت بالا به دلیل برهم‌کنش قوی این فلز با سطح ویژه قلع دی‌اکسید است.

به‌طور کلی افزودن فلزها باعث افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به گازهای متفاوت می‌شود. در پژوهشی که توسط بین و همکارانش انجام شد، طلا و پالادیم قرار داده‌شده بر قلع دی‌اکسید باعث افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به گاز کربن مونوکسید در مقابل گاز هیدروژن شد. درحالی‌که پلاتین باعث افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به گاز هیدروژن در مقابل گاز کربن مونوکسید شد [۴۳]. افزون‌بر پالادیم، پژوهش‌های زیادی بر پلاتین قرار داده‌شده بر قلع دی‌اکسید و بررسی رفتار حسگری آن‌ها انجام‌شده است [۴۴]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که افزودن پلاتین نیز باعث تغییر در اندازه، ریخت‌شناختی، مقدار حساسیت و تغییر در دمای عملکرد حسگر قلع دی‌اکسید می‌شود [۴۵]. چوی و همکارانش با استفاده از پرتو گاما توانستند راهی را برای کنترل اندازه و ریخت

اکسید، سریم اکسید، مس اکسید، ایندیم اکسید، و ... اشاره کرد [۴۸ تا ۵۰]. اثر مهم افزودن این اکسیدهای فلزی تأثیر بر نوارهای الکترونی است که منجر به تغییر در مسیر انتقال بار می‌شود و به‌طور ویژه بر مقاومت سطح حسگر اثر می‌گذارد. یکی از دلایل افزایش حساسیت گازی حسگرها با افزودن اکسید فلزی از نوع (p) به‌دلیل پیوندهای p-n است. درجایی که ناحیه کمبود الکترون به‌دلیل انتقال الکترون از قلع دی‌اکسید (نوع n) به اکسید فلزی از نوع p افزایش می‌یابد. در این نوع پیوندها، نوارهای ظرفیت و رسانایی خمیده می‌شوند و سطوح فرمی برابر با تشکیل ناحیه کمبود الکترون می‌شود که اثر آن تأثیر مستقیم بر پاسخ حسگری است [۵۱]. زو و همکارانش تأثیر مس اکسید (نوع p) دوپه‌شده به نانو ساختار قلع دی‌اکسید را بررسی کردند. نتایج پژوهش‌ها نشان داد که این ماده افزودنی باعث افزایش زیاد حساسیت نسبت به گاز سولفید هیدروژن شد [۵۲]. همچنین، هی و همکارانش با استفاده از این نوع افزودنی باعث تولید حسگری با انتخاب‌پذیری بالا برای گاز سولفید هیدروژن نسبت به گازهای دیگر از جمله هیدروژن شد [۵۳]. کیم و همکارانش توانستند نانوذره‌های مس اکسید را بر نانوسیم‌های قلع دی‌اکسید رشد دهند. این نانوذرها نه تنها نقش کاتالیستی را ایفا کردند بلکه باعث افزایش ویژگی حسگری شدند [۵۴]. به‌طور نرمال، حسگری سولفید هیدروژن بر نانوسیم‌های قلع دی‌اکسید از طریق واکنش هیدروژن سولفید با اکسیژن شیمیایی جذب‌شده بر سطح (تشکیل گوگرد دی‌اکسید) یا با قلع دی‌اکسید (تشکیل قلع دی‌سولفید) انجام می‌شود که این واکنش باعث کاهش مقاومت می‌شود. حضور نانوذره‌های مس اکسید در حسگر قلع دی‌اکسید باعث افزایش ناحیه سطح می‌شود که جذب هیدروژن سولفید افزایش و مقاومت بیشتر کاهش می‌یابد. از طرفی، هیدروژن سولفید نیز می‌تواند با مس اکسید واکنش دهد و مس سولفید تشکیل دهد که رسانایی بسیار زیادی را ایجاد می‌کند. مواد افزودنی اکسید فلزی نیز از طریق تأثیر بر ریخت، بر ویژگی حسگری اثر می‌گذارند. روش تهیه تأثیر به‌سزایی بر ریخت شناختی ذره‌ها نشان می‌دهد. برای مثال، نانو ساختارهای یک‌بعدی از  $h\text{-MoO}_3/\text{SnO}_2$  با استفاده از روش آب‌گرمایی تهیه



شکل ۳ تصاویر SEM (a-c) و تصاویر TEM (d-f) از صفحه (۲۲۱) قلع دی‌اکسید پس از قرار دادن طلا، پالادیم و پلاتین (g-i) توزیع اندازه ذره‌های طلا، پالادیم و پلاتین روی صفحه قلع دی‌اکسید [ ۴۸ ]



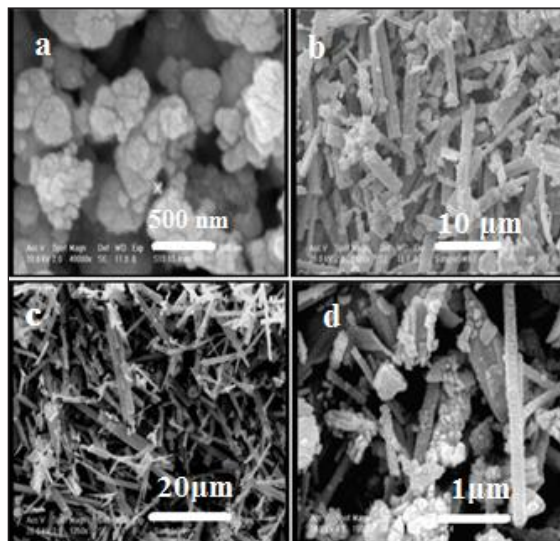
شکل ۴ نمودار حساسیت نانوذره‌های قلع دی‌اکسید بدون و با نشاندن فلزها به‌عنوان تابعی از غلظت اتانول [ ۴۸ ]

تأثیر افزودنی اکسید فلز بر ویژگی حسگری قلع دی‌اکسید ترکیب قلع دی‌اکسید با اکسیدهای فلزی دیگر، راهی برای توسعه حسگرهای بسیار خوب است. در این راستا پژوهشگران، مواد اکسید فلزی بسیاری را برای بهبود ویژگی الکترونیکی قلع دی‌اکسید استفاده کردند که می‌توان به روی اکسید، مولیبدن

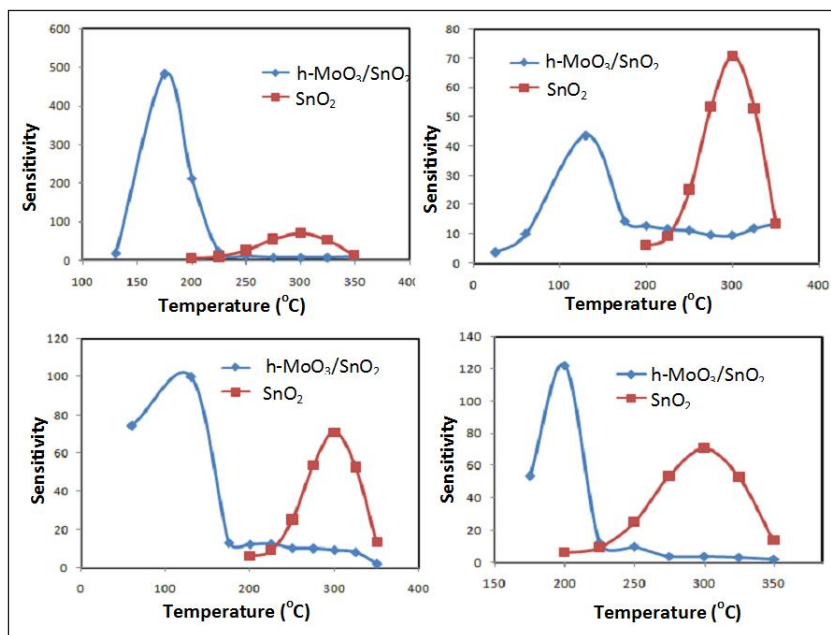
ویژگی حسگری این ترکیب‌ها نسبت به ۳۰۰ ppm اتانول بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که این ترکیب‌ها حساسیت بالایی را نسبت به این گاز در دماهای پایین از خود نشان می‌دهند (شکل ۶). بالاترین حساسیت گزارش شده برای حسگرهای قلع دی‌اکسید نسبت به گاز اتانول در گستره دمایی ۲۷۵ تا ۳۲۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است. در حالی که بالاترین حساسیت برای این ترکیب‌ها در زیر دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است.

اگرچه سازوکار دقیق حسگری این ترکیب‌ها مشخص نیست، ولی کاهش در دمای حسگری می‌تواند نتیجه فعالیت کاتالیستی باشد [۵۶]. در دماهای پایین، انرژی فعال‌سازی ممکن است برای کامل شدن واکنش شیمیایی در حضور  $h\text{-MoO}_3$  کافی باشد که در نتیجه باعث افزایش جذب مولکول‌های گازی می‌شود. همچنین، برهم‌کنش با سطوح اکسیدی بسیار پیچیده و به چگالی و طبیعت مراکز سطوح بستگی دارد. دو راه کلی برای تبدیل اتانول در این سطوح وجود دارد [۵۷ و ۵۸]. آب‌زدایی به یک آلکن (روی سطوح اسیدی) و هیدروژن‌زدایی به یک آلدهید (روی سطوح بازی). آب‌زدایی در سطوح با مراکز اسیدی ضعیف (اسید برونشند)

شدند. در این کار پژوهشی، اثر غلظت‌های متفاوت  $h\text{-MoO}_3$  بر ریخت‌شناختی نانو ساختارهای قلع دی‌اکسید مورد بررسی قرار گرفت [۵۵]. شکل ۵ مربوط به تصاویر SEM میکروساختارها در غلظت‌های متفاوت است.



شکل ۵ تصاویر SEM نانو ساختارهای قلع دی‌اکسید بدون استفاده (a) و با استفاده از افزودنی  $h\text{-MoO}_3$  (b-d) ۰٫۳ گرم، (b) ۰٫۵ گرم، (c) ۰٫۱ گرم و (d) ۱ گرم [۵۵]



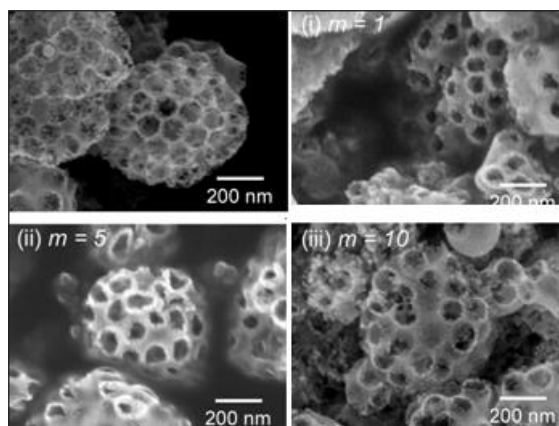
شکل ۶ حساسیت نانو ساختارهای  $h\text{-MoO}_3/\text{SnO}_2$  با استفاده از ۰٫۳ گرم (a)، ۰٫۵ گرم (b)، ۰٫۱ گرم (c) و ۱ گرم  $h\text{-MoO}_3$  نسبت به ۳۰۰ ppm اتانول [۵۵]

قلع با گروه‌های هیدروکسیل عامل‌دار شدند و سپس، گونه‌های ایندیم بر این گروه‌ها جذب شدند. این ترکیب‌های حفره‌دار به دست آمده حساسیت بالایی را به کلروبنزن نشان می‌دهند [۶۰]. کیم و همکارانش نانوسیم‌هایی از  $ZnO/SnO_2$  تهیه کردند که برای آشکارسازی گاز نیتروژن اکسید از آن استفاده کردند [۶۱]. بر پایه گزارش‌های آن‌ها، بهبود ویژگی حسگری به دلیل (۱) تولید نقص‌های ساختاری که شامل جاهای خالی اکسیژن است، (۲) افزایش سطح که باعث افزایش جذب و واجذب مولکول‌های گازی می‌شود و (۳) تغییر مقاومت سطح به دلیل حضور روی اکسید است. در پژوهشی دیگر، مزوحفره‌هایی از  $ZnO/SnO_2$  با روش حمام آبی تهیه شدند [۶۲] که حساسیت بالایی را به غلظت‌های بسیار پایین فرمالدهید نشان دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند که در غلظت‌های بالای افزایش روی اکسید، حساسیت به دلیل اینکه مراکز فعال کاتالیستی کاهش می‌یابند، کم می‌شود. در پژوهشی دیگر، با افزودن  $\alpha-Fe_2O_3$  به ساختار قلع دی‌اکسید افزون بر اینکه باعث کاهش دما تا ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد برای حساسیت اتانول شدند باعث ثابت ماندن پاسخ حسگری تا مدت ۲۰ روز شدند [۶۳].

تأثیر افزودنی مواد بر پایه کربن بر ویژگی حسگری دی‌اکسید قلع مواد کربنی به دلیل ساختار و ویژگی منحصر به فردشان جایگاه بسیار خوبی را در میان حسگرها به خود اختصاص داده‌اند [۶۴] تا [۶۸]. در بین ساختارهای متنوع کربنی، گرافن و نانولوله کربنی (CNT) به‌طور گسترده در حسگرها استفاده می‌شوند. حسگرهای برپایه  $CNT/SnO_2$  حساسیت بالاتر و دمای عملکرد پایین‌تری را نشان می‌دهند [۶۹ و ۷۰]. لگریب و همکارانش چندسازه‌ای از  $CNT/SnO_2$  را تهیه کردند [۷۱] که حساسیت بالایی را به مقادیر بسیار کم گاز نیتروژن دی‌اکسید در دمای اتاق نشان دادند. قرار دادن قلع دی‌اکسید بر پایه نانولوله کربنی باعث افزایش حفره‌ها، انتقال بهتر الکترون‌ها و در نتیجه افزایش ویژگی حسگری می‌شود. همچنین، نانولوله کربنی همانند یک نیم رسانای از نوع p عمل می‌کند که در حضور قلع دی‌اکسید پیوندهای از نوع p-n

اتفاق می‌افتد و پاسخ حسگری پایینی را می‌دهد ولی در فرایند هیدروژن‌زدایی جفت‌های اسید-بازی لوئیس تشکیل داده و منجر به پاسخ گازی بالا به دلیل واکنش با اکسیژن جذب شیمیایی شده سطح می‌شود. مولیبدن اکسید دارای مقادیر زیادی از مراکز اسیدی ضعیف است که با کاهش مقدار افزوده‌شده آن به قلع دی‌اکسید می‌توان این مراکز اسیدی ضعیف را کاهش داد. بنابراین، کاهش پاسخ حسگری  $h-MoO_3/SnO_2$  در غلظت‌های بالاتر مولیبدن اکسید می‌تواند به دلیل افزایش مراکز اسیدی ضعیف روی سطوح و انجام واکنش از مسیر آب‌زایی باشد [۵۶].

روش‌های متفاوت تهیه بر ریخت شناختی ترکیب‌ها و به دنبال آن بر ویژگی حسگری تأثیر می‌گذارد. در پژوهشی دیگر، ساختارهای نانو و مزو حفره قلع دی‌اکسید دوپه‌شده با مولیبدن اکسید (شکل ۷) با روش تفکافت افشانه‌ای فراصوت<sup>۱</sup> تهیه شدند [۵۹].



شکل ۷ تصاویر ساختارهای نانو و مزو حفره قلع دی‌اکسید دوپه‌شده با مولیبدن اکسید [۵۹]

حساسیت این ترکیب‌ها نسبت به گاز  $NO_2$  بررسی و این ترکیب‌ها حساسیت و انتخاب‌پذیری بالایی را نسبت به این گاز نشان دادند. دلیل حساسیت بالا نسبت به گاز  $NO_2$  بر اساس افزایش سطح ایجادشده در این ترکیب‌ها است. در پژوهشی دیگر، ایندیم دوپه‌شده به قلع دی‌اکسید با استفاده از روش آب‌گرمایی تهیه شدند. بدین ترتیب که، ابتدا سطح دی‌اکسید

1. Ultrasonic spray pyrolysis

تجمع ذره‌های قلع دی‌اکسید جلوگیری می‌کند.

### نتیجه‌گیری

اگرچه حسگرهای متفاوت بر پایه قلع دی‌اکسید با توانایی‌های زیادی از جمله قیمت پایین، تولید آسان، اندازه کوچک در زمینه‌های متفاوت از جمله نشان دادن آلودگی استفاده می‌شوند ولی هنوز پژوهش‌های وسیعی برای بهبود ویژگی حسگری با کنترل ریخت و ساختار قلع دی‌اکسید وجود دارد. با توجه به پژوهش‌های وسیع پژوهشگران در این زمینه، حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگرهای گازی می‌تواند با افزودن مواد افزودنی از دو طریق ایجاد مراکز کاتالیستی جدید و تغییر ویژگی الکترونیکی بهبود یابد. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد که نه تنها ماهیت مواد افزودنی بلکه مقدار غلظت آن‌ها بر ویژگی حسگری تأثیر می‌گذارد. همچنین، دانستن سازوکار حسگری برای فهم بهتر حسگرها لازم است. با توجه به تأثیر مواد افزودنی بر اندازه ذره‌ها و ریخت نانو ساختارها می‌توان حسگرهایی با حساسیت و انتخاب‌پذیری بسیار بالا تولید کرد.

ایجاد شده و بر حساسیت تأثیر می‌گذارد. هو و همکارانش حسگر  $Pd^{2+}/SnO_2/CNT$  را تهیه کردند [۷۲] که حساسیت بالایی را به گاز کربن مونوکسید در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان دادند. دلیل افزایش حساسیت را می‌توان به موارد زیر نسبت داد: (۱) فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های پالادیم اکسید (۲) مکان‌های فعال واکنش ایجاد شده با نانولوله کربنی. گرافن و مشتقاتش مانند گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته امروزه به‌طور وسیعی در ترکیب با حسگرها مورد توجه واقع شده‌اند [۷۳ تا ۷۵]. مشابه با نانولوله‌های کربنی، گرافن اکسیدها مشابه با نیم‌رسانایی از نوع p است که در ترکیب با قلع دی‌اکسید پیوندهایی از نوع p-n ایجاد می‌کنند که باعث افزایش ویژگی حسگری می‌شوند. ترکیب گرافن اکسید و قلع دی‌اکسید به دلیل افزایش سطح بسیار زیاد باعث حساسیت مقادیر بسیار کم نیتروژن دی‌اکسید در دماهای بسیار پایین شده است [۷۶]. پژوهش‌های انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که استفاده از ترکیب گرافن/ قلع دی‌اکسید به‌عنوان حسگر دمای عملکرد را حتی تا دمای اتاق پایین آورده و گرافن مانند یک بستر مناسب عمل کرده و از

### مراجع

- [1] Bagheri, M.; Khodadadi, A.A.; Mahjoub, A.R.; Mortazavi, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 220, 590-599, 2015.
- [2] Hyodo, T.; Urata, K.; Kamada, K.; Ueda, T.; Shimizu, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 253, 630-640, 2017.
- [3] Bagheri, M.; Khodadadi, A.A.; Mahjoub, A.R.; Mortazavi, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 223, 576-585, 2016.
- [4] Bagheri, M.; Hamedani, N.F.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Mortazavi, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 191, 283-290, 2014.
- [5] Hamedani, N.F.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Mortazavi, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 169, 67-73, 2012.
- [6] Hamedani, N.F.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Mortazavi, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 156, 737-742, 2011.
- [7] Anaraki Firooz, A.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Shahrjerdi, A.; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 10, 6049-6055, 2010.
- [8] Darvishnejad, M.H.; Anaraki Firooz, A.; Beheshtian, J.; Khodadadi, A.A.; RSC Advances 6, 7838-7845, 2016.
- [9] Akbari, A.; Anaraki Firooz, A.; Beheshtian, J.; Khodadadi, A.A.; Applied Surface Sci-



- ence 315, 8-15, 2014.
- [10] Anaraki Firooz, A.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Sensors and Actuators B: Chemical 141, 89-96, 2009.
- [11] Bhati, V.S.; Ranwa, S.; Fanetti, M.; Valant, M.; Kumar, M.; Sensors and Actuators B: Chemical 255, 588-597, 2018.
- [12] Krivetskiy, V.; Efitov, A.; Arkhipenko, A.; Vladimirova, S.; Rumyantseva, M.; Dolenko, S.; Gaskov, A.; Sensors and Actuators B: Chemical 254, 502-513, 2018.
- [13] Fàbrega, C.; Casals, O.; Hernández-Ramírez, F.; Prades, J.D.; Sensors and Actuators B: Chemical 256, 797-811, 2018.
- [14] Anaraki Firooz, A.; Akbari, A.; Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27, 11488-11494, 2016.
- [15] Anaraki Firooz, A.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Materials Chemistry and Physics. 115 (1), 196-199, 2009.
- [16] Anaraki Firooz, A.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A. A.; Materials Letters 62, 1789-1792, 2008.
- [17] Anaraki Firooz, A.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Sensors and Actuators B: Chemical 141 (1), 89-96, 2009.
- [18] Zhang, S.; Sun, G.; Li, Y.; Zhang, B.; Lin, L.; Wang, Y.; Cao, J.; Zhang, Z.; Sensors and Actuators B: Chemical 266, 213-220, 2018.
- [19] Shojaee, M.; Nasresfahani, Sh.; Sheikhi, M.H.; Sensors and Actuators B: Chemical 254, 457-467, 2018.
- [20] Nagirnyak, S.; Dontsova, T.; Nano Research & Applications 3, 1-4, 2017.
- [21] Ma, X.; Qin, Q.; Zhang, N.; Chen, C.; Liu, X.; Chen, Y.; Li, C.; Ruan, S.; Journal of Alloys Compound 723, 595-601, 2017
- [22] Bhanjana, G.; Dilbaghi, N.; Kumar, R.; Umar, A.; Kumar, S.; Electrochimica Acta 169, 97-102, 2015.
- [23] Hernández, P.T.; Hailes, S.; Parkin, I.; Sensors and Actuators B: Chemical 242, 1275-1281, 2017.
- [24] Sun, Y-F.; Liu, S.B.; Meng, F.L.; Liu, J.Y.; Jin, Z.; Kong, L.T.; Liu, J.H.; Sensors 12, 2610-2631, 2012.
- [25] Nagirnyak, S.; Dontsova T.; iMed Pub Journals 3 (2) 1-3, 2017.
- [26] Wang, X.; Ren, P.; Tian, H.; Fan H.; Cai, C.; Liu, W.; Journal of Alloys Compound 669, 29-37, 2016.
- [27] Tricoli, A.; Righettoni, M.; Teleki, A.; Angewandte Chemie International Edition 49, 7632-7652, 2010.
- [28] Batzill, M.; Diebold, U.; Progress in Surface Science 79, 47-154, 2005.
- [29] Malagu, C.; Guidi, V.; Stefancich, M.; Carotta, M.C.; Mertinelli, G.; Journal of Applied Physics 91, 808-814, 2002.
- [30] Sahm, T.; Gurlo, A.; Barsan, N.; Weimar, U.; Madler, L.; Thin Solid Films 490, 43-47, 2005.
- [31] Faal Hamedini, N.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Hosseinian, A.; Journal of Applied Chemical Research 10 (1), 5-10, 2016.
- [32] Yaghouti Niyat, F.; Shahrokh Abadi, M.H.; Scientific Reports 8(1), 2149-2154, 2018.
- [33] Zhou, Q.; Cao, M.; Li, W.; Tang, C.; Zhu, S.; Journal of Nanotechnology 2015, 714072-714077 2015.
- [34] Kim, J.H.; Lee, J.H.; Mirzaei A.; Kim, H.W.; Kim, S.S.; Sensors and Actuators B: Chemical 248, 500-511, 2017.
- [35] Inderan, V.; Arafat, M.M.; Kumar, S.; Hasseeb, A.S.M.A.; Jiang, Z.T.; Altarawneh, M.; Lee, H.L.; Nanotechnology 28(26), 265702-

- 265714, 2017.
- [36] Kundu, S.; Sudharson, R.; Narjinary, M.; Sensors and Actuators B: Chemical 254, 437-447, 2018.
- [37] Nejat, R.; Mahjoub, A.R.; Hekmatian, Z.; Azadbakht, T.; RSC Advance 5 (21), 16029-16035, 2015.
- [38] Qi, T.; Wang, H.; Hao, X.; Liu, X.; Gong-neng, C.; Journal of Functional Materials 48(4), 04122-04126, 2017.
- [39] Fedorenko, G.; Oleksenko, L.; Maksymovych, N.; Skolyar, G.; Ripko, O.; Nanoscale Research Letters 12(1), 329-341, 2017.
- [40] Dong, C.; Jiang, M.; Tao, Y.; Shen Y.; Lu, Y.; Yuan, Y.; Wang, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 257, 419-426, 2018.
- [41] Su, P.G.; Yang, L.Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 223, 202-208, 2016.
- [42] Peng, Y.; Zheng, L.; Zou, K.; Li, C.; Nanotechnology 28(21), 215501-2155016, 2017.
- [43] Yin, X.-T, Guo, X.-M., J Mater Sci: Mater Electron 25, 4960-4966, 2014.
- [44] Degler, D.; Pereira de Carvalho, H.W.; Kvashnina, K.; Grunwaldt, J.D.; Weimar, U.; Barsan, N.; RSC Advance 6, 28149-28155, 2016.
- [45] Xiong, Y.; Chen, W.; Li, Y.; Cui, P.; Guo, S.; Chen, W.; Tang, Z.; Yan, Z.; Zhang, Z.; Nano Research 9(11), 3528-3535, 2016.
- [46] Choi, S.W.; Kim, S.S.; Journal of Materials Research 27, 1675-1688, 2012.
- [47] Kim, J.H.; Abideen, Z.U.; Zheng, Y.; Kim, S.S.; Sensors 16, 1857-1867, 2016.
- [48] Bagheri, M.; Khodadadi, A.A.; Mahjoub, A.R.; Mortazavi, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 188, 45-52, 2013.
- [49] Hemmati, S.; Anaraki Firooz, A.; Khodadadi, A.A.; Mortazavi, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 160 (1), 1298-1303, 2011.
- [50] Gholami, M.; Khodadadi, A.A.; Anaraki Firooz, A.; Mortazavi, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 212, 395-405, 2015.
- [51] Li, M.; Zhu, H.; Cheng, J.; Zhao, M.; Yan, W.; Journal of Porous Materials 24(2), 504-507, 2017.
- [52] Xue, X.Y.; Xing, L.L.; Chen, Y.J.; Shi, S.L.; Wang, Y.G.; Wang, T.H.; Journal of Physics Chemistry C 112, 12157-12160, 2008.
- [53] He, L.F.; Jia, Y.; Meng, F.L.; Li, M.Q.; Liu, J.H.; Journal of Materials Science 44, 4326-4333, 2009.
- [54] Kim, S.S.; Na, H.G.; Choi, S.W.; Kwak, D.S.; Kim, H.W.; Journal of Physics D: Applied Physics 45 (20), 205301-205311, 2012.
- [55] Anaraki Firooz, A.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 10 (9), 6155-6166, 2010.
- [56] Pan, Q.; Xu, J.; Dong, X.; Zhang, J.; Sensors and Actuators B: Chemical 66, 237-243, 2000.
- [57] Makeeva, E.A.; Rumyantseva, M.N.; Gaskov, A.M.; Inorganic Materials 41 (4), 442-449, 2005.
- [58] Cheong, H.W.; Lee, M.J.; Journal of Ceramic Process Research 7(3), 171-183, 2006.
- [59] Anaraki Firooz, A.; Hyodo, T.; Mahjoub, A.R.; Khodadadi, A.A.; Shimizu, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 147 (2), 554-560, 2010.
- [60] Wan, Y.T.; Liu, J.Y.; Li, W.; Meng, F.L.; Jin, Z.; Yu, X.Y.; Huang, X.J.; Liu, J. H.; Nanotechnology 22, 225602-225611, 2011.
- [61] Kim, H.W.; Na, H.G.; Kwon, Y.J.; Cho, H.Y.; Lee, C.M.; Sensors and Actuators B: Chemical 22, 212-219, 2015.

- [62] Jiang, J.; Shi, L.; Xie, T.; Wang, D.; Lin, Y.; *Sensors and Actuators B: Chemical* 254, 863-871, 2018.
- [63] He, Y.; Wang, D.; Ge, F.; Liu, L.; *Journal of Semiconductors* 36(8), 083005-083015, 2015.
- [64] Lee, S.W.; Lee, W.; Hong, Y.; Lee, G.; Yoon, D.S.; *Sensors and Actuators B: Chemical* 255, 1788-1804, 2018.
- [65] Ghalkhani, M.; Hosseininia B.; Beheshtian, J.; Anaraki Firooz, A.; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (11), 7568-7574, 2017.
- [66] Al-Enizi, A.M.; Naushad, M.; Al-Muhtaseb, Ruksana, A.H.; Alshehri, S.M.; Allothman, Z.A.; Ahamad, T.; *Chemical Engineering Journal* 345, 58-66, 2018.
- [67] Izadi, N.; Rashidi, A.M.; Golzardi, S.; Talei, Z.; Mahjoub, A.R.; Aghili, M.H.; *Ceramics International* 38 (1), 65-75, 2012.
- [68] Talei, Z.; Mahjoub, A.R.; Rashidi, A.M.; Amrollahi, A.; Meibodi, M.E.; *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38 (4), 513-517, 2011.
- [69] Narjinary, M.; Rana, P.; Sen, A.; Pal, M.; *Material Design* 115, 158-164, 2017.
- [70] Tao, Q.; Wang, R.; Wang, W.; Xu, L.; Wang, C.; Gongneng, C.; *Journal of Functional Materials* 48(2), 02182-02196, 2017.
- [71] Leghrib, R.; Felten, A.; Pireaux, J.J.; Llobet, E.; *Thin Solid Films* 520, 966-970, 2011.
- [72] Hu, Q.; Liu, S.; Lian, Y.; *Physica Status Solidi (a) Applications and Materials Science* 211(12), 2736-2729, 2014.
- [73] Fakhri, H.; Mahjoub, A.R.; Khavar A.H.C.; *Materials Science in Semiconductor Processing* 41, 38-44, 2016.
- [74] Khavar, A.H.C.; Moussavi, G.; Mahjoub, A.R.; *Applied Surface Science* 440, 963-973, 2018.
- [75] Munasinghe, M.A.H.M.; Zappa, E.D.; Poli, N.; Sberveglieri, G.; *Procedia Engineering* 168, 305-308, 2016.
- [76] Fakhri, H.; Mahjoub, A.R.; Aghayan, H.; *Journal of Nanostructures* 7 (3), 223-235, 2017.

## The effect of different additives on sensing properties of tin dioxide

Azam Anaraki Firooz<sup>1</sup>, Ali Reza Mahjoub<sup>2</sup>

1. Associate Prof. in Shahid Rajaei Teacher Training University, Faculty of Science, Chemistry Department, Tehran, Iran.
2. Prof. in Tarbiat Modares University, Faculty of Chemistry, Inorganic Chemistry Group, Tehran, Iran.

Received: April 2018, Revised: November 2018, Accepted: December 2018

**Abstract:** Today, regarding to the air pollution caused by the smoke of cars and factories, measurements should be taken to detect and monitor the release of these contaminating compounds. Use of semiconductor metal oxide sensors is one of the methods for detecting of these compounds. These metal oxide gas sensors have many advantages, such as low cost and easy production, for detecting gases in domestic, commercial, and industrial applications. However, the performance of these sensors depends on a variety of factors, including the nature of the structure, morphology, doped additives, their structures, and so on. The most important of these sensors is tin dioxide. Therefore, in this review, the effects of various additives, including metal, metal oxide, and carbon, are investigated on the sensing properties of tin dioxide. The results revealed that these additives affect morphology, sensitivity, selectivity, response speed, and response temperature.

**Keywords:** Tin dioxide, Additive materials, Sensor.