

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده برق و کامپیوتر

## بررسی و ساخت حسگر گاز بر پایه اکسید قلع و نانولوله کربنی

رساله دکتری مهندسی برق

زهرا کرمی هرستانی

اساتید راهنما:

دکتر سید مسعود سیدی

دکتر محمدحسین شیخی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده برق و کامپیوتر

رساله دکتری رشته مهندسی برق خانم زهرا کرمی هرستانی

تحت عنوان

**بررسی و ساخت حسگر گاز بر پایه اکسید قلع و نانولوله کربنی**

در تاریخ توسط کمیته زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

- |                        |                                  |
|------------------------|----------------------------------|
| دکتر سید مسعود سیدی    | ۱- استاد راهنمای پایان نامه      |
| دکتر محمدحسین شیخی     | ۲- استاد راهنمای پایان نامه      |
| دکتر سید جواد هاشمی فر | ۳- استاد مشاور پایان نامه        |
| دکتر                   | ۴- استاد داور                    |
| دکتر                   | ۵- استاد داور                    |
| دکتر                   | ۶- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و مورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان و امدار وجودشان است؛

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم.

از استادان با کمالات و شایسته؛ جناب آقایان دکتر سید مسعود سیدی، دکتر محمدحسین شیخی و دکتر سید جواد هاشمی فر که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع  
این رساله متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

و

همسر مهربان و صبورم

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه.....	۲
۱-۱- معرفی پارامترهای مهم یک حسگر گاز.....	۲
۲-۱- عوامل تاثیرگذار بر عملکرد حسگرهای گاز.....	۴
۱-۲-۱- اثرات ناشی از گذشت زمان و تغییر در پاسخ مینا.....	۴
۲-۲-۱- ناکارآمد شدن سطح حسگر.....	۴
۳-۱- فناوریهای مختلف آشکارسازی گاز.....	۴
۱-۳-۱- روش های مبتنی بر تغییر در خواص الکتریکی.....	۵
۲-۳-۱- روش های مبتنی بر تغییر در خواص غیر الکتریکی.....	۸
۴-۱- ساختار کلی پایان نامه.....	۹
فصل دوم: مروری بر حسگرهای گاز اکسید فلزی.....	۱۱
۱-۲- بررسی نقش قسمت های مختلف حسگر گاز در فرایند حسگری.....	۱۱
۲-۲- لایه های فشرده.....	۱۲
۳-۲- لایه های ضخیم و متخلخل.....	۱۳
۴-۲- بررسی تاثیر اتصالات.....	۱۴
۵-۲- بررسی تاثیر واکنش های گاز در غلظت حامل های آزاد.....	۱۵
۱-۵-۲- جذب اکسیژن.....	۱۵
۲-۵-۲- جذب مولکول گاز کاهنده.....	۱۹
۶-۲- هدایت در لایه های حساس.....	۲۱
۱-۶-۲- لایه های فشرده.....	۲۱
۲-۶-۲- لایه های متخلخل.....	۲۲

۲۶	۷-۲ عوامل موثر بر حساسیت حسگرهای اکسید فلزی.....
۲۶	۲-۷-۱- اندازه دانه.....
۲۷	۲-۷-۲- تخلخل و ضخامت.....
۲۸	۲-۷-۳- ترکیب شیمیایی.....
۲۸	۲-۷-۴- رطوبت.....
۲۸	۲-۷-۵- دما.....
۲۸	۲-۷-۶- استفاده از فلزات نجیب.....
۳۰	۲-۸- معرفی اکسید قلع.....
۳۲	فصل سوم: نانولوله‌های کربنی و کاربرد آن‌ها به عنوان حسگر گاز.....
۳۲	۳-۱- طبقه‌بندی نانولوله‌های کربنی تک دیواره.....
۳۵	۳-۲- روش‌های ساخت نانولوله‌های کربنی.....
۳۶	۳-۳- کنترل قطر و کایرالیته.....
۳۶	۳-۴- روش‌های ایجاد لایه‌های نانولوله کربنی.....
۳۹	۳-۵- طراحی حسگر با استفاده از لایه‌های نانولوله کربنی.....
۳۹	۳-۵-۱- حسگرهای مقاومتی.....
۳۹	۳-۵-۲- حسگر گاز بر پایه FET.....
۴۱	۳-۵-۳- استفاده از محفظه یونیزاسیون.....
۴۳	۳-۵-۴- حسگر خازنی بر پایه نانولوله کربنی.....
۴۳	۳-۵-۵- حسگر بر پایه نانولوله‌های عامل دار شده.....
۴۴	۳-۵-۶- حسگرهای هیبریدی.....
۴۵	فصل چهارم: مراحل عملی ساخت و تست حسگرها.....
۴۵	۴-۱- روش تولید حسگرهای الکتروسرامیکی.....
۴۶	۴-۱-۱- تهیه پودر.....
۴۸	۴-۱-۲- پرس پودر و تولید قرص.....
۴۹	۴-۱-۳- فرایند تفجوشی.....



- ۴-۱-۴- نصب نمونه بر روی ریزگر ممکن..... ۵۰
- ۴-۱-۵- ایجاد اتصالات و ترمیم حرارتی..... ۵۰
- ۴-۲- روش ایجاد لایه نازک نانولوله کربنی..... نه ۵۱
- ۴-۳- سیستم تست حسگر و محاسبات تراکم گاز.. ۵۱
- ۴-۴- اندازه گیری های الکتریکی..... ۵۲
- فصل پنجم: نمونه اکسید قلع آغشته شده با نانولوله کربنی و نانوذرات نقره..... ۵۴**
- ۱-۵- نمونه اکسید قلع خالص..... ۵۴
- ۱-۱-۵- تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب دما در محیط هوا..... ۵۴
- ۲-۱-۵- اندازه گیری پاسخ حسگر در حضور گاز متان..... ۵۵
- ۳-۱-۵- منحنی حساسیت حسگر بر حسب غلظت گاز متان..... ۵۶
- ۲-۵- نمونه های آغشته شده با نانولوله کربنی..... ۵۷
- ۱-۲-۵- شناسایی و مورفولوژی..... ۵۷
- ۲-۲-۵- تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب دما در محیط هوا..... ۵۸
- ۳-۲-۵- منحنی آرنیوس و محاسبه سد پتانسیل بین دانه ها..... ۵۹
- ۴-۲-۵- اندازه گیری پاسخ حسگر در حضور گاز متان..... ۶۰
- ۵-۲-۵- توجیه رفتار دمایی هدایت مربوط به نمونه های حاوی نانولوله کربنی در محیط هوا..... ۶۱
- ۶-۲-۵- توجیه بهبود حساسیت نمونه اکسید قلع با اضافه نمودن نانولوله کربنی..... ۶۳
- ۷-۲-۵- بررسی نمودارهای مقاومت الکتریکی بر حسب دما در محیط هوا مربوط به نمونه های حاوی نانولوله کربنی.. ۶۵
- ۳-۵- نمونه های آغشته شده با نقره..... ۶۹
- ۱-۳-۵- شناسایی و مورفولوژی..... ۶۹
- ۲-۳-۵- اندازه گیری مقاومت نمونه های حاوی نقره در محیط هوا..... ۷۰
- ۳-۳-۵- منحنی آرنیوس مربوط به نمونه های حاوی نقره و محاسبه سد پتانسیل بین دانه ها..... ۷۱
- ۴-۳-۵- اندازه گیری پاسخ حسگرهای اکسید قلع حاوی نقره در حضور گاز متان..... ۷۱
- ۵-۳-۵- توجیه رفتار دمایی مربوط به نمونه های حاوی نقره در هوا..... ۷۲
- ۶-۳-۵- توجیه بهبود خواص حسگری اکسید قلع با اضافه نمودن نقره به ساختار آن..... ۷۴

۷۶.....	۵-۳-۷- بررسی نمودارهای مقاومت الکتریکی بر حسب دما در محیط هوا مربوط به نمونه‌های حاوی نقره.....
۷۹.....	فصل ششم: بررسی تاثیر جذب مولکول‌های گاز و اتم‌های فلزی بر خواص الکتریکی نانولوله کربنی.....
۸۰.....	۶-۱- روش محاسبات..... ده
۸۴.....	۶-۲- نانولوله کربنی خالص و اکسید شده.....
۸۶.....	۶-۳- جذب هیدروژن بر روی نانولوله کربنی خالص.....
۸۸.....	۶-۴- جذب هیدروژن بر روی نانولوله کربنی اکسید شده.....
۹۰.....	۶-۵- جذب متان بر روی نانولوله کربنی خالص.....
۹۱.....	۶-۶- جذب متان بر روی نانولوله کربنی اکسید شده.....
۹۲.....	۶-۷- جذب ذرات فلزی بر روی نانولوله کربنی خالص.....
۹۳.....	۶-۷-۱- جذب فلز رودیوم.....
۹۵.....	۶-۷-۲- جذب اتم نیکل.....
۹۶.....	۶-۷-۳- جذب اتم نقره.....
۹۷.....	۶-۸- جذب متان بر روی نانولوله کربنی آلائیده شده با اتم‌های فلزی.....
۹۸.....	۶-۸-۱- بررسی تاثیر آرایش نانولوله کربنی توسط رودیوم در بهبود جذب متان.....
۱۰۰.....	۶-۸-۲- بررسی تاثیر آرایش نانولوله کربنی توسط اتم نیکل در بهبود جذب متان.....
۱۰۰.....	۶-۸-۳- بررسی تاثیر آرایش نانولوله کربنی توسط اتم نقره در بهبود جذب متان.....
۱۰۱.....	۶-۸-۴- بررسی جذب متان بر روی نانولوله کربنی اکسید شده آرایش یافته با اتم نقره.....
۱۰۲.....	فصل هفتم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات.....
۱۰۹.....	پیوست.....
۱۱۳.....	مراجع.....

- شکل ۱-۱-۱- نمای شماتیکی یک حسگر گاز شامل بخش حساس، مبدل و نیز بخش پردازشگر سیگنال [۱].
- شکل ۱-۲- پاسخ نوعی یک حسگر گاز اکسید فلزی مقاومتی در مواجهه با گاز کاهنده.
- شکل ۱-۳- فناوری‌های مختلف ساخت حسگر گاز [۵].
- شکل ۱-۴- ساز و کار حسگری در حسگرهای گاز مبتنی بر نانولوله کربنی [۲۱].
- شکل ۲-۱- قسمت‌های مختلف یک نمونه حسگر گاز که در فرایند حسگری شرکت می‌کنند.
- شکل ۲-۲- ساختار و نوار انرژی لایه حساس فشرده. (a)- لایه ضخیم‌تر که به طور جزئی تخلیه شده (b)- لایه کاملاً تخلیه شده [۶].
- شکل ۲-۳- شمایی از لایه حساس متخلخل و تشکیل گردنه بین دانه‌ها.  $z_n$ ، قطر گردنه و  $z_0$ ، ضخامت ناحیه تخلیه است. (a)- گردنه تخلیه شده به طور جزئی (b)- گردنه کاملاً تخلیه شده [۶].
- شکل ۲-۴- ساز و کارهای مختلف هدایت و تغییر در آن‌ها در اثر جذب اکسیژن و گاز.  $E_c$ ، کمینه پهنه هدایت،  $E_v$ ، بیشینه نوار ظرفیت،  $E_F$ ، تراز فرمی و  $D\lambda$  طول دبابی است [۶].
- شکل ۲-۵- لایه‌های حساس فشرده و متخلخل همراه با ساختار نوار انرژی که نشان دهنده تاثیر لایه حساس و الکترودها در هدایت حسگر است [۶].
- شکل ۲-۶- گونه‌های مختلف آشکار شده اکسیژن در سطح اکسید قلع به روش‌های مختلف [۶, ۲۶-۲۸].
- شکل ۲-۷- شمایی از خمش نوار پس از جذب شیمیایی گونه‌های باردار.
- شکل ۲-۸- شمایی از دانه‌های حسگر و نحوه تخلیه آن‌ها از حامل‌های بار [۷].
- شکل ۲-۹- شمایی از نفوذ گاز (a)- حسگر لایه فشرده (b)- حسگر متخلخل [۷].
- شکل ۲-۱۰- ساز و کار فرمی کنترل [۳۵].
- شکل ۲-۱۱- لزوم پراکندگی موثر ذرات فلزی در بهبود عملکرد آن‌ها. با افزایش پراکندگی ذرات، نواحی تخلیه همپوشانی می‌یابند [۳۲].
- شکل ۲-۱۲- ساز و کار سر ریز [۳۲, ۳۹].
- شکل ۲-۱۳- ساختار روتایل اکسید قلع (گلوله‌های طوسی رنگ، نشان دهنده اتم‌های قلع و گلوله‌های قرمز رنگ، نشان‌دهنده اتم‌های اکسیژن است) و شکل ظاهری پودر اکسید قلع [۴۰].
- شکل ۳-۱- انواع مختلف نانولوله‌های کربنی. (a) آرمچیر، (b) زیگزاگ، (c) کایرال [۱۹].

- شکل ۳-۲- شبکه لانه زنبوری مربوط به نانولوله کربنی، هنگامی که نانولوله گسترده شده است [۱۹]. ۳۴
- شکل ۳-۳- تصویر SEM تهیه شده از رسوب نانولوله‌های کربنی بین دو الکتروود از جنس طلا [۴۴]. ۳۷
- شکل ۳-۴- سیستم ایجاد لایه نانولوله کربنی با استفاده از روش دی‌الکتروفورزیز [۴۵]. ۳۷
- شکل ۳-۵- تصویر SEM از مقطع عرضی یک حسگر با نانولوله‌های ردیف شده [۴۶]. ۳۸
- شکل ۳-۶- حسگر گاز بر اساس نانولوله کربنی ردیف شده به صورت افقی [۴۷]. ۳۸
- شکل ۳-۷- شماتیک حسگر بر پایه FET [۵۱]. ۴۰
- شکل ۳-۸- تغییرات جریان درین بر حسب زمان در معرض بخار الکل‌های متفاوت [۵۲]. ۴۰
- شکل ۳-۹- (a) - شماتیک حسگر با محفظه یونیزاسیون بر اساس نانولوله کربنی (b) - سیستم تست حسگر (c) - تصویر SEM مربوط به نانولوله‌های نظم یافته به صورت عمودی [۵۵]. ۴۲
- شکل ۳-۱۰- منحنی جریان بر حسب ولتاژ شکست مربوط به گازهای مختلف [۵۵]. ۴۲
- شکل ۳-۱۱- حسگر رطوبت خازنی با صفحات موازی که لایه‌ای از نانولوله‌های کربنی بر روی سطح یکی از صفحات لایه‌نشانی شده است [۵۸]. ۴۳
- شکل ۴-۱- فرایند تشکیل نانوذرات نقره. ۴۷
- شکل ۴-۲- طیف UV نانو ذرات نقره و وجود بیشینه جذبی در اطراف طول موج ۴۰۰ نانومتر [۶۷]. ۴۸
- شکل ۴-۳- نمایی از یک نمونه قرص آماده شده در آزمایشگاه. ۴۹
- شکل ۴-۴- فرایند تولید نمونه‌های الکتروسرامیکی. ۴۹
- شکل ۴-۵- طرحواره یک نمونه حسگر ساخته شده. ۵۰
- شکل ۴-۶- نمای ظاهری حسگر ساخته شده. ۵۰
- شکل ۴-۷- شمایی از سیستم تست حسگر. ۵۲
- شکل ۴-۸- طرحواره سیستم اندازه‌گیری الکتریکی. ۵۳
- شکل ۵-۱- نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه خالص بر حسب دمای کار. ۵۵
- شکل ۵-۲- نمودار پاسخ زمانی حسگر در معرض ppm ۲۰۰۰ گاز متان در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ . ۵۵
- شکل ۵-۳- نمودار حساسیت بر حسب دما در معرض ppm ۲۰۰۰ گاز متان. ۵۶
- شکل ۵-۴- منحنی حساسیت بر حسب غلظت حسگر اکسید قلع خالص در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد. ۵۶
- شکل ۵-۵- منحنی هدایت بر حسب غلظت گاز متان و تخمین آن بر اساس مسیرهای مختلف. ۵۷

- شکل ۵-۶- طیف اشعه ایکس (a)- پودر نانولوله کربنی خالص (b)- اکسید قلع خالص (c)- اکسید قلع حاوی ۳٫۸٪ وزنی نانولوله کربنی ..... ۵۸
- شکل ۵-۷- تصویر SEM نمونه (a)- اکسید قلع خالص (b)- حاوی ۳٫۸٪ وزنی نانولوله کربنی ..... ۵۸
- شکل ۵-۸- نمودار تغییرات مقاومت نمونه‌های حاوی نانولوله کربنی بر حسب دما در محیط هوای تمیز ..... ۵۹
- شکل ۵-۹- منحنی آرنیوس نمونه‌های حاوی نانولوله کربنی در محیط هوای تمیز (واحد نمودار افقی عکس کلون است) .. ۶۰
- شکل ۵-۱۰- منحنی حساسیت بر حسب میزان نانولوله کربنی در نمونه‌های حاوی نانولوله کربنی در حضور ۲۰۰ ppm گاز متان ..... ۶۰
- شکل ۵-۱۱- منحنی پاسخ زمانی نمونه خالص و نمونه حاوی ۱٫۲٪ وزنی نانولوله کربنی در دمای کار بهینه ..... ۶۱
- شکل ۵-۱۲- منحنی حساسیت بر حسب غلظت گاز متان مربوط به نمونه خالص و نمونه حاوی ۱٫۲٪ نانولوله کربنی ..... ۶۱
- شکل ۵-۱۳- شماتیک تصویر SEM نمونه‌های حاوی نانولوله کربنی ..... ۶۲
- شکل ۵-۱۴- مدل مداری مربوط به نمونه اکسید قلع آغشته شده با نانولوله کربنی ..... ۶۲
- شکل ۵-۱۵- ساختار نواری اتصال یک نانولوله تک دیواره نیمه هادی با دانه اکسید قلع ..... ۶۳
- شکل ۵-۱۶- نمودارهای منطبق شده بر داده‌های آزمایشگاهی براساس مدل ارائه شده مربوط به نمونه‌های حاوی نانولوله کربنی ..... ۶۷
- شکل ۵-۱۶- ادامه ..... ۶۸
- شکل ۵-۱۷- طیف اشعه ایکس مربوط به (a) نانوذرات نقره، (b) اکسید قلع خالص و (c) اکسید قلع آغشته شده با نانوذرات نقره ..... ۶۹
- شکل ۵-۱۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به (a) نمونه خالص و (b) نمونه حاوی ۰٫۵٪ نقره ..... ۷۰
- شکل ۵-۱۹- نمودار تغییرات مقاومت نمونه‌های حاوی غلظت‌های مختلف نقره بر حسب دما در محیط پایه هوا ..... ۷۰
- شکل ۵-۲۰- منحنی آرنیوس مربوط به نمونه‌های حاوی غلظت‌های مختلف نقره (واحد نمودار افقی عکس کلون است) ..... ۷۱
- شکل ۵-۲۱- منحنی حساسیت بر حسب دما به ازای غلظت‌های مختلف نقره ..... ۷۲
- شکل ۵-۲۲- خوشه‌های نقره در شرایط مختلف دمایی با توجه به اندازه خوشه‌ها ..... ۷۳
- شکل ۵-۲۳- (a)- نمودار مربوط به میزان اکسیداسیون متان بر حسب دما به ازای غلظت‌های مختلف نقره. (b)- تغییرات مربوط به دمای ۸۰٪ اکسید شدگی بر حسب میزان نقره ..... ۷۵
- شکل ۵-۲۴- نمودارهای منطبق شده مربوط به داده‌های آزمایشگاهی نمونه‌های حاوی نقره بر اساس مدل ارائه شده ..... ۷۷
- شکل ۵-۲۵- ادامه ..... ۷۸

- شکل ۶-۱- روش حل معادله تک ذره کوهن- شم. ۸۴.....
- شکل ۶-۲- ابر یاخته به کار رفته در محاسبات. ۸۴.....
- شکل ۶-۳- نمودار نوار انرژی و چگالی حالات نانولوله کربنی (۸و۰). ۸۴.....
- شکل ۶-۴- مکان بهینه جذب مولکول اکسیژن بر روی نانولوله کربنی. ۸۵.....
- شکل ۶-۵- ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به نانولوله کربنی اکسید شده. ۸۵.....
- شکل ۶-۶- آنالیز چگالی حالات اتمی (a) مربوط به اتم اکسیژن قبل (قرمز رنگ) و بعد از جذب. ۸۶.....
- شکل ۶-۷- تغییر در زوایای پیوندی پس از جذب مولکول اکسیژن. ۸۶.....
- شکل ۶-۸- مکان بهینه مولکول هیدروژن بر روی نانولوله کربنی (۸و۰). ۸۷.....
- شکل ۶-۹- منحنی انرژی جذب مولکول هیدروژن بر روی نانولوله کربنی خالص (قرمز رنگ) و اکسید شده (آبی رنگ). ۸۷.....
- شکل ۶-۱۰- ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به جذب مولکول هیدروژن بر روی نانولوله کربنی (۸و۰). ۸۸.....
- شکل ۶-۱۱- چهار ساختار مختلف پیشنهادی مربوط به جذب مولکول هیدروژن (آبی رنگ) بر روی نانولوله کربنی اکسید شده. ۸۸.....
- شکل ۶-۱۲- تغییرات چگالی بار در اثر جذب هیدروژن بر روی نانولوله کربنی خالص و اکسید شده. افزایش چگالی بار با رنگ قرمز و کاهش چگالی بار با رنگ آبی نشان داده شده است. ۸۹.....
- شکل ۶-۱۳- ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به جذب هیدروژن بر روی نانولوله کربنی اکسید شده. ۸۹.....
- شکل ۶-۱۴- پاسخ گذرای حسگر در معرض گازهای مختلف [۹۶]. ۹۰.....
- شکل ۶-۱۵- ساختار بهینه جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی خالص. ۹۱.....
- شکل ۶-۱۶- ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی خالص. ۹۱.....
- شکل ۶-۱۷- ساختار بهینه جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی اکسید شده. ۹۲.....
- شکل ۶-۱۸- نمودار نوار انرژی و چگالی حالات نانولوله کربنی اکسید شده قبل و بعد از جذب متان. ۹۲.....
- شکل ۶-۱۹- پاسخ حسگر لایه نازک نانولوله کربنی در معرض ppm ۶۰۰۰ گاز متان. ۹۲.....
- شکل ۶-۲۰- ساختار واهلیده جذب فلز (رودیوم، نیکل یا نقره) بر روی نانولوله کربنی. ۹۳.....
- شکل ۶-۲۱- ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به جذب اتم رودیوم بر روی نانولوله کربنی. ۹۴.....
- شکل ۶-۲۲- نمودار تغییرات چگالی بار الکتریکی در اطراف اتم رودیوم. افزایش چگالی بار با رنگ قرمز و کاهش آن با رنگ آبی نشان داده شده است. ۹۴.....
- شکل ۶-۲۳- ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به جذب اتم نیکل بر روی نانولوله کربنی. ۹۵.....

- شکل ۶-۲۴- تغییرات چگالی بار الکتریکی در محل جذب اتم نیکل. افزایش چگالی بار با رنگ قرمز و ..... ۹۶
- کاهش چگالی بار با رنگ آبی نشان داده شده است. .... ۹۶
- شکل ۶-۲۵- نمودار چگالی حالات و ساختار نواری مربوط به جذب اتم نقره بر روی نانولوله کربنی. .... ۹۶
- شکل ۶-۲۶- تغییرات چگالی بار الکتریکی در محل جذب اتم نقره. افزایش چگالی بار با رنگ قرمز و کاهش چگالی بار با رنگ آبی نشان داده شده است. .... ۹۷
- شکل ۶-۲۷- ساختار واهلیده مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با (a)-اتم رودیوم، (b)-اتم نیکل و (c)-اتم نقره. .... ۹۸
- شکل ۶-۲۸- ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به جذب مولکول متان ..... ۹۹
- شکل ۶-۲۹- تغییرات چگالی بار پس از جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم رودیوم. افزایش چگالی بار با رنگ قرمز و کاهش چگالی بار با رنگ آبی نشان داده شده است. .... ۹۹
- شکل ۶-۳۰- چگالی حالات و ساختار نواری مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل. .... ۱۰۰
- شکل ۶-۳۱- ساختار واهلیده مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نقره. .... ۱۰۱
- شکل ۶-۳۲- نمودار چگالی حالات و ساختار نواری مربوط به جذب متان بر روی نانولوله کربنی اکسید شده آرایش یافته با اتم نقره. .... ۱۰۲
- شکل ۶-۳۳- پاسخ گذرای لایه نازک نانولوله کربنی و نانولوله کربنی آرایش یافته با نقره در مواجهه با گاز متان. .... ۱۰۳

- جدول ۳-۱- برخی از حسگرهای هیبریدی ساخته شده. .... ۴۴
- جدول ۴-۱- میزان اضافه شده  $AgNO_3$  به ترکیب برای تولید درصد مشخص نقره در یک نمونه ..... ۴۷
- جدول ۵-۱- محاسبه پارامترهای مدل ارایه شده، مربوط به نمونه‌های حاوی نانولوله کربنی. .... ۶۵
- جدول ۵-۲- نتایج مربوط به منطبق سازی داده‌های آزمایشگاهی مربوط به نمونه‌های حاوی نقره، بر مدل ارائه شده. .... ۷۶
- جدول ۶-۱- خلاصه نتایج مربوط به جذب اکسیژن و هیدروژن بر روی نانولوله کربنی که در آن  $E_{ads}$  (انرژی جذب)، ..... ۹۰
- d (طول پیوند)، Eg (گاف انرژی) و WF (تابع کار) است. .... ۹۰
- جدول ۶-۲- نتایج مربوط به جذب اتم‌های رودیوم، نیکل و نقره بر روی نانولوله کربنی ..... ۹۳
- جدول ۶-۳- بار اوربیتال‌های اتم رودیوم، قبل و پس از جذب بر روی نانولوله کربنی. .... ۹۴
- جدول ۶-۴- بار اوربیتال‌های اتم نیکل، قبل و پس از جذب بر روی نانولوله کربنی. .... ۹۶
- جدول ۶-۵- بار مربوط به اوربیتال‌های اتم نقره قبل و بعد از جذب بر روی نانولوله کربنی. .... ۹۷
- جدول ۶-۶- نتایج مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم‌های رودیوم، نیکل و نقره. مقادیر داخل پرانتز مربوط به قبل از جذب مولکول متان است. .... ۹۸
- جدول ۶-۷- نتایج مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم نقره. مقادیر داخل پرانتز مربوط به قبل از جذب مولکول متان است. .... ۱۰۱
- جدول ۶-۸- نتایج مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی اکسید شده آرایش یافته توسط اتم نقره. مقادیر داخل پرانتز مربوط به قبل از جذب مولکول متان است. .... ۱۰۲



## چکیده

حسگرهای گاز به عنوان یکی از عناصر اصلی بسیاری از سیستم‌های هوشمند مورد توجه بخش‌های صنعت و پژوهش قرار گرفته‌اند. این حسگرها در حوزه‌های مختلف مانند تولیدات صنعتی (آشکارسازی متان در معادن)، صنعت اتومبیل‌سازی (آشکارسازی گازهای آلاینده خودروها)، کاربردهای پزشکی (بینی الکتریکی)، تست کنترل کیفیت هوا در منازل و کارگاه‌ها (آشکارسازی گاز مونوکسید کربن) و بررسی غلظت گازهای گلخانه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند.

تحقیقات وسیعی در زمینه طراحی حسگرهای جدید در جریان است که شامل کوشش‌هایی برای توسعه عملکرد ادوات سنتی، از قبیل حسگرهای اکسید فلز مقاومتی، تا طراحی ادوات جدیدتر مبتنی بر ساختارهای نانو می‌باشد. مواد مورد استفاده در ادوات سنتی به عنوان ماده حساس حسگر معمولاً اکسیدهای فلزی، پلیمرها و مواد متخلخل مانند سیلیکن متخلخل می‌باشد.

نسبت بالای سطح به حجم و نیز ساختار توخالی نانوذرات، این مواد را گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان عنصر حساس به گاز نموده است و به این دلیل در حال حاضر حسگرهای گاز بر پایه نانولوله‌های کربنی، نانوسیم‌ها، نانوفیبرها و نانوذرات مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. همچنین مطالعات نشان داده است که استفاده از حسگرهای اکسید فلزی که توسط نانوساختارها بهینه شده‌اند، نسبت به استفاده مجزا از هر یک از آن‌ها به عنوان حسگر، پاسخ مطلوب‌تری دارد.

مطالعه حاضر که هدف اصلی آن آشکارسازی گاز متان است در دو بخش انجام گرفته است. در بخش نخست به مطالعه و ساخت حسگر بر پایه اکسید قلع به عنوان یکی از رایج‌ترین اکسیدهای فلزی در آشکارسازی گاز متان و بهبود حساسیت آن توسط نانولوله کربنی و نانوذرات نقره پرداخته شده است. نتایج حاکی از بهبود حساسیت و همچنین دمای کار حسگر اکسید قلع با اضافه شدن مقدار مناسب نانولوله کربنی و نانوذرات نقره به ساختار آن است.

در بخش دوم به مطالعه نانولوله کربنی به عنوان یکی از ساختارهای جدید مورد توجه در حوزه حسگر گاز پرداخته شده است. مطالعات این بخش که توسط نرم افزار Quantum Espresso انجام گرفته است، شامل بررسی تاثیر جذب مولکول‌های گاز اکسیژن، هیدروژن و متان بر خواص الکتریکی نانولوله کربنی (۸,۰) و همچنین بررسی تاثیر حضور اتم‌های ناخالصی فلزی رودیوم، نیکل و نقره بر روی سطح نانولوله کربنی در آشکارسازی گاز متان است.

کلمات کلیدی: حسگر گاز، اکسید قلع، نانولوله کربنی، نانوذرات نقره، مدل‌سازی، نظریه تابعی چگال، متان

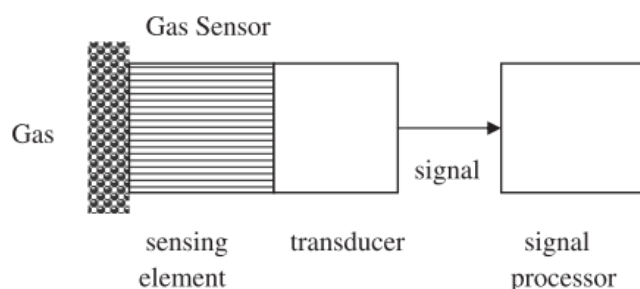
## فصل اول

### مقدمه

در این فصل ابتدا به معرفی کلی حسگرهای گاز پرداخته شده است. در ادامه برخی از مهم‌ترین روش‌های ساخت حسگرهای گاز مورد بررسی قرار گرفته است و در انتها ساختار کلی پایان‌نامه بیان شده است.

#### ۱-۱- معرفی پارامترهای مهم یک حسگر گاز

یک حسگر گاز از دو بخش اصلی قسمت حساس به گاز و مبدل تشکیل شده است. هنگامی که مولکول گاز بر روی سطح حسگر جذب می‌شود پاسخ متناسب توسط حسگر ایجاد می‌گردد. مبدل این پاسخ را به کمیت قابل اندازه‌گیری تبدیل کرده و به بخش پردازش سیگنال می‌فرستد. نمای شماتیکی یک حسگر گاز به همراه بخش پردازشگر سیگنال در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- نمای شماتیکی یک حسگر گاز شامل بخش حساس، مبدل و نیز بخش پردازشگر سیگنال [۱].

مهمترین پارامترهای یک حسگر گاز که چگونگی عملکرد آن را بیان می‌کنند عبارتند از: حساسیت<sup>۱</sup>، زمان پاسخ‌گویی<sup>۲</sup>، کمترین میزان گاز قابل آشکارسازی<sup>۳</sup>، تکرار پذیری<sup>۴</sup>، انتخاب‌گری<sup>۵</sup> و پایداری<sup>۶</sup>.

<sup>1</sup> - Sensor response

<sup>2</sup> - Response time

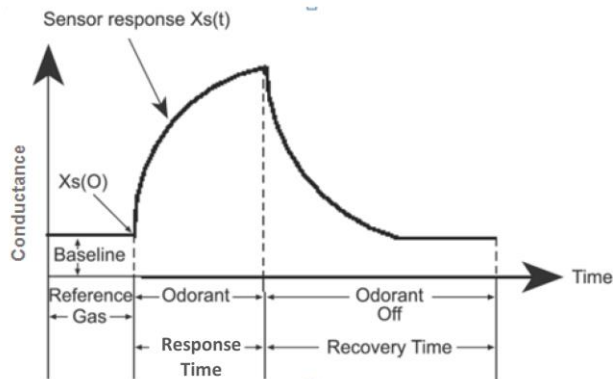
<sup>3</sup> - The minimum detectable gas concentration

<sup>4</sup> - Repeatability

<sup>5</sup> - Selectivity

<sup>6</sup> - Robustness

پاسخ نوعی یک حسگر گاز مقاومتی در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲- پاسخ نوعی یک حسگر گاز اکسید فلزی مقاومتی در مواجهه با گاز کاهنده.

- حساسیت: معادل با میزان تغییر در خواص فیزیکی یا شیمیایی حسگر در اثر حضور گاز مورد نظر است. در بعضی منابع این پارامتر به صورت کمترین میزان افزایش در غلظت گاز که توسط حسگر قابل آشکار سازی است، بیان می شود. در حسگرهای مقاومتی معمولاً نسبت مقاومت در هوا به مقاومت در گاز برای گاز کاهنده و نسبت مقاومت در گاز به مقاومت در هوا برای گازهای اکسند به عنوان حساسیت تعریف می شود. همچنین در بعضی منابع، قدر مطلق تغییرات مقاومت نسبت به مقاومت در هوا به عنوان حساسیت تعریف می شود که قابل استفاده برای هر دو نوع گاز است.
- زمان پاسخ گویی: مدت زمانی است که پاسخ حسگر به ۹۰٪ مقدار نهایی خود می رسد. در بعضی موارد مانند حسگرهای اکسید فلزی که پاسخ آن‌ها در ابتدا بسیار سریع و در انتها به کندی به مقدار نهایی می رسد ۵۰ یا ۷۰٪ مقدار نهایی به عنوان زمان پاسخ در نظر گرفته می شود.
- انتخاب گری: انتخاب گری در یک حسگر مقاومتی به معنای تشخیص یک گاز خاص در میان مخلوطی از گازها توسط حسگر است. به طور مثال حسگرهای مقاومتی اکسید فلزی انتخاب گری خوبی ندارند، زیرا این حسگرها به همه گازهای کاهنده‌ای که با اکسیژن جذب شده در سطح واکنش دارند، پاسخ می دهند. به منظور بهبود انتخاب گری حسگرهای اکسید فلزی معمولاً از روش‌هایی همچون اعمال ناخالصی، تغییر در اندازه دانه‌ها، استفاده از فیلترهای خارجی و مدولاسیون دمایی استفاده می شود [۲].
- پایداری: پایداری به مفهوم ثابت بودن عملکرد حسگر تحت شرایط محیطی مختلف رطوبت، دما و گذر زمان است. عدم پایداری حسگر گاز با گذشت زمان متأثر از عوامل مختلف مانند تغییرات ساختاری شامل تغییر در اندازه دانه‌ها، تجمع تدریجی ناخالصی‌های اضافه شده به ساختار و تغییر توزیع آن‌ها، مسموم شدن حسگر در معرض ترکیبات شیمیایی مزاحم و یا تغییر در محیط حسگر می باشد [۳، ۴]. برای حل این مشکلات باید از مواد با پایداری حرارتی و شیمیایی بالا استفاده نمود و همچنین ساختار حسگر و ناخالصی‌های آن را بهینه کرد.

## ۲-۱- عوامل تاثیرگذار بر عملکرد حسگرهای گاز

### ۱-۲-۱- اثرات ناشی از گذشت زمان و تغییر در پاسخ مبنا<sup>۱</sup>

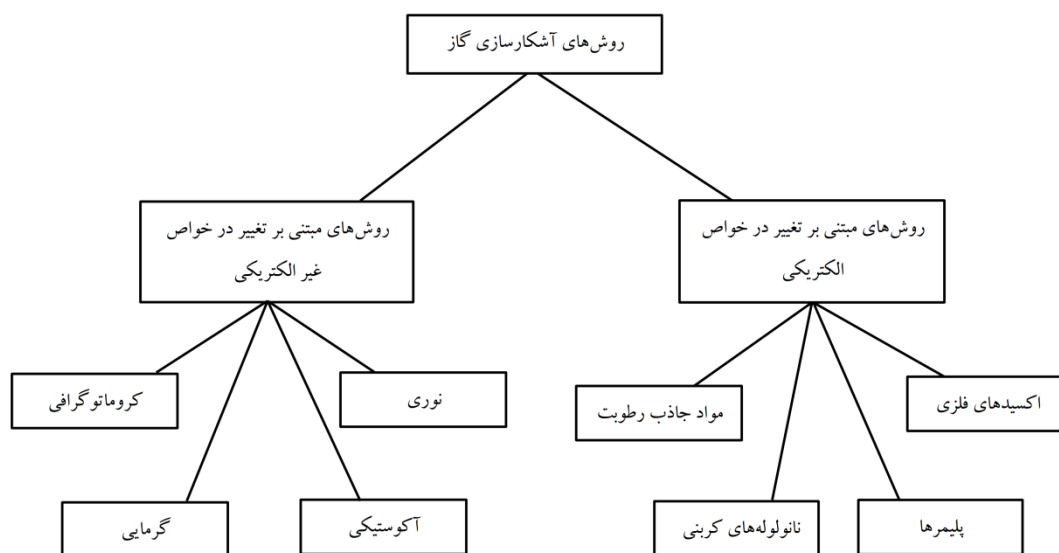
پاسخ مبنا مقدار پارامتر تحت اندازه گیری حسگر در محیط پایه است که در حسگرهای اکسید فلز مقاومتی، مقاومت حسگر در هوای تمیز است. با گذر زمان میزان پاسخ مبنا و در نتیجه حساسیت حسگر تغییر می کند و همین امر تعیین کننده مدت زمانی است که حسگر پس از آن باید کالیبره و یا تعویض گردد.

### ۱-۲-۲- ناکارآمد شدن سطح حسگر

سطح حسگرها ممکن است بر اثر تعامل با گازهای ناخواسته، قابلیت واکنش با گاز مورد نظر را از دست بدهد. به همین دلیل توجه به گازهای مزاحم در محیط کار حسگر از جمله عواملی است که بایستی در طراحی حسگر در نظر گرفته شود. به طور مثال پالادیوم که به عنوان کاتالیزور در ساخت حسگرها مورد استفاده قرار می گیرد در اثر تعامل با هیدروکسید گوگرد قابلیت کاتالیزوری خود را از دست می دهد [۳].

## ۳-۱- فناوری های مختلف آشکارسازی گاز

فناوری های مختلف آشکارسازی گاز را می توان به دو گروه اصلی تقسیم بندی نمود. روش هایی که بر اساس تغییر در خواص الکتریکی حضور گاز را مشخص می کنند و روش هایی که توسط تغییر در خواص غیرالکتریکی آشکارسازی را انجام می دهند. شکل ۱-۳ این تقسیم بندی را نشان می دهد [۵].



شکل ۱-۳- فناوری های مختلف ساخت حسگر گاز [۵].

<sup>۱</sup>-Baseline