



# طراحی و ساخت نانوحسگر گاز فرار آمونیاک با استفاده از گرافن اکسید احیا شده با آنیلین/هیدرازین هیدرات

غلامرضا کیانی<sup>۱\*</sup>، ایوب کریم زاد قویدل<sup>۲</sup>، مهسا مهدوی نیا<sup>۱</sup>

۱- گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه فنی و حرفه ای، تهران، ایران

**چکیده:** در پژوهش حاضر، حسگرهایی بر پایه گرافن برای شناسایی گاز آمونیاک طراحی شده و اثر احیا کننده‌های آنیلین و هیدرازین هیدرات بر مشخصات مهم حسگر مورد بررسی قرار گرفته است. گرافن سنتز شده با دستگاه‌های SEM و XRD مورد شناسایی قرار گرفت. میکروگراف‌های SEM نشان داد که صفحات اکسید گرافن احیا شده به صورت صفحات مچاله شده و هندسه نامنظم هستند که تغییر در ریخت‌شناسی در طول فرایند احیا قابل رویت است. پیک پهن و صاف در طیف XRD مشاهده شد که بیانگر قرارگیری تصادفی و نامنظم صفحات گرافن روی هم و لایه لایه شدن کامل اکسید گرافن است. نتایج ارزیابی هر دو نوع حسگر گرافنی احیا شده با هیدرازین هیدرات و آنیلین نشان داد که اکسید گرافنی که با آنیلین احیا شده، عملکرد مطلوبی را با حداکثر تغییرات نسبی مقاومت ۳۸ درصدی و زمان پاسخ ۷/۶ دقیقه برای ۵ ppm از گاز آمونیاک دارد. این پژوهش موفق شد با بکارگیری اکسید گرافن احیا شده با آنیلین، حساسیت و زمان بازگشت حسگر تشخیص گاز آمونیاک را برای غلظت‌های کمتر از ۱۰ ppm، به ترتیب بیش از ۴۸ درصد (حساسیت حسگر ۷/۶٪) و ۷۵٪، در مقایسه با ایده‌آل‌ترین نمونه‌های گزارش شده، بهبود دهد.

**واژگان کلیدی:** گرافن، حسگر گاز آمونیاک، اکسید گرافن، آنیلین، هیدرازین هیدرات.

\*g.kiani@tabrizu.ac.ir

به حسگری با ابعاد کوچک و توان مصرفی کم و امکان کار در دمای اتاق هنوز به عنوان چالش محسوب می‌شود [۷، ۸، ۹]. یکی از روش‌هایی که پژوهشگران برای فائق آمدن به چالش‌ها در این عرصه بکار بسته‌اند، استفاده از نانوذرات گرافن و نانوکامپوزیت‌های حاوی آن‌هاست [۱۰، ۱۱، ۱۲]. گرافن<sup>۱</sup> تشکیل دهنده اصلی ساختار سایر مواد کربنی مانند گرافیت، نانولوله‌های کربنی و فولرن<sup>۲</sup> است [۱۳]. گرافن از نظر ساختار در

## ۱- مقدمه

حسگرهای شناسایی گازها امروزه نقش غیر قابل انکاری در زمینه‌های متفاوت خانگی، صنعتی و پزشکی ایفا می‌کنند [۱، ۲، ۳]. حسگرهای تشخیص گاز آمونیاک کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌هایی گوناگون همچون تاسیسات پتروشیمی، استخراج فلزات و سیستم‌های زیستی دارد [۴، ۵، ۶]. در این زمینه پژوهش‌های فراوانی اجرا شده است ولی عیوبی مانند دستیابی

<sup>1</sup> Graphene

<sup>2</sup> Fullerene

گرافن اصلاح شده به روش شیمیایی (CMG)<sup>۷</sup>، با توجه به مزایای فراوان آن، کاربردهای متفاوتی در حسگرها، ترانزیستور-های اثر میدان، مواد شبه کاغذ و زیست پزشکی پیدا کرده است [۲۳].

در زمینه تولید حسگرهای شناسایی گاز بر پایه گرافن تاکنون تحقیقات گسترده‌ای صورت گرفته است. یاکیمووا<sup>۸</sup> و همکارانش، موفق به ساخت حسگر گاز NO<sub>2</sub> با حساسیت بالا بر پایه گرافن تک لایه و چند لایه (رشد یافته به روش اپیتکسی<sup>۹</sup>) شدند. این پژوهشگران با قرار دادن گرافن تک لایه در معرض گاز NO<sub>2</sub> و تاثیر انتقال الکترونی ناشی از مولکول‌های این گاز، موجب تغییر ماهیت آن از نوع n به p شده و تبدیل حامل‌ها به حفره‌ها را بدین طریق میسر ساختند [۲۴]. در تحقیقی دیگر از گرافن تک لایه رشد داده شده به روش CVD<sup>۱۰</sup> بر روی بستر Si/SiO<sub>2</sub>، جهت آشکارسازی گاز NH<sub>3</sub> و O<sub>2</sub> استفاده شد و بر اساس یافته‌های این تحقیق مشخص شد که هدایت الکتریکی گرافن در دماهای بالا، حساس به گازهای احیاکننده است که بیشترین حساسیت برای این گازها در دمای ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شد [۲۳]. کو<sup>۱۱</sup> و همکارانش، بررسی‌هایی را به منظور حساس کردن گاز NO<sub>2</sub> توسط الکترودهای Pd/Au بر روی گرافن انجام دادند و حساسیت برای این حسگر گرافنی چند لایه ۹٪ برای ۱۰۰ ppm از گاز NO<sub>2</sub> را گزارش نمودند [تازگی، در یک کار تحقیقاتی موفقیت‌هایی در زمینه‌ی طراحی حسگر گاز فرم آلدهید<sup>۱۲</sup> حاصل شده است که این حسگر با به‌کارگیری اکسید گرافن احیا شده، ساخته شده است. نتیجه‌ی عملکرد این حسگر، پاسخ بالای ۷۵ درصدی در ۱۶ ppm از گاز فرم آلدهید در دمای اتاق را با حسگر RGO<sup>۱۳</sup> احیا شده با هیدروکسیل آمین هیدروکلراید (RGO/HA-HCL)<sup>۱۴</sup> ارایه می‌دهد [۳]. همچنین، محققین توانستند یک غشای اکسید گرافن چند لایه‌ی نانومتخلخل را که قادر به نفوذپذیری مولکول‌های گازی خاص هستند را معرفی کنند که در آن انتخاب‌پذیری توسط میکرو سیم‌های

دو دسته تک لایه<sup>۱</sup> و چند لایه<sup>۲</sup> وجود دارد که هر دو ساختار در زمینه تولید حسگرهای شیمیایی و زیستی کاربرد بسیاری دارند [۱۴]. خصوصیات مانند رسانایی الکتریکی فوق العاده بالا، استحکام مکانیکی مطلوب، گاف انرژی بزرگ و سهولت استفاده، از جمله مواردی هستند که گرافن را به عنوان نانوذره‌ای مطلوب برای تولید حسگرها مبدل کرده است [۱۳، ۱۵].

نحوه‌ی عملکرد حسگرهای شناسایی گازها بر پایه‌ی گرافن بدین ترتیب است که جذب مولکول گاز هدف روی سطح گرافن، بسته به اینکه گاز هدف گیرنده<sup>۳</sup> یا دهنده<sup>۴</sup> الکترون باشد، متفاوت است ولی در هر دو حالت تراکم الکترون‌های آزاد در سطح گرافن کم و زیاد شده و با تغییر مقاومت الکتریکی امکان تشخیص گاز فراهم می‌شود [۱۶]. گازهای هدف معمولاً به عنوان دوپه‌کننده‌ی موقت روی لایه گرافن عمل می‌کنند و بسته به نوع گاز باعث تغییر چگالی الکترون‌ها (مانند NH<sub>3</sub> و CO) و یا تغییر تعداد حفره‌ها (مانند H<sub>2</sub>O و NO<sub>2</sub>) می‌شوند [۱۷].

یکی از معایب گرافن وجود گروه‌های عاملی متنوع در سطح آن پس از سنتز است. زیرا گروه‌های عاملی به عنوان اکسید در سطح گرافن بشمار می‌روند و مقاومت الکتریکی آن را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهند. این عیب، استفاده از گرافن در تولید حسگر را محدود می‌کند [۱۸]. پس از احیای اکسید گرافن، گروه‌های عاملی سطح به مقدار زیادی کاهش می‌یابند ولی با این وجود گرافن خالص پس از احیا حاصل نمی‌شود و از این جهت به آن اکسید گرافن احیا شده می‌گویند [۱۹]. از روش‌های متفاوت احیای اکسید گرافن می‌توان به احیای شیمیایی [۵]، احیای حرارتی [۲۰] و احیای الکتروشیمیایی [۲۱] اشاره نمود. در روش احیای شیمیایی که یکی از معروف‌ترین روش‌های احیا کردن است، اکسید گرافن با موادی مانند هیدرازین هیدرات<sup>۵</sup> و آنیلین<sup>۶</sup> احیا می‌شود [۲۲، ۵]. در مجموع، احیا کردن اکسید گرافن با پلیمرها، فلزات یا سایر اصلاح‌کننده‌ها می‌تواند جذب شیمیایی سطح آن‌ها را بهبود بخشیده و به واسطه‌ی آن عملکرد حسگر-های مبتنی بر گرافن را ارتقا دهد [۱۶]. در طی دهه‌های اخیر

<sup>7</sup> Chemically modified graphene

<sup>8</sup> Yakimova

<sup>9</sup> Epitaxy

<sup>10</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>11</sup> Ko

<sup>12</sup> Formaldehyde

<sup>13</sup> Reduced Graphene Oxide

<sup>14</sup> RGO hydroxylamine hydrochloride

<sup>1</sup> Single layer

<sup>2</sup> Multi layer

<sup>3</sup> Acceptor

<sup>4</sup> Donor

<sup>5</sup> Hydrazine hydrate

<sup>6</sup> Aniline

منجر به تشکیل مکان‌های فعال جدید در سطح گرافن می‌شود که توانایی جذب قوی مولکول‌های گازی را به وجود می‌آورند. به عنوان مثال، دوپینگ گرافن با منیزیم و کروم منجر به افزایش حساسیت حسگر نسبت به گاز  $SO_2$  می‌شود، در حالی که دوپینگ گرافن با Fe، N، و Si، حساسیت نسبت به گازهای  $H_2S$ ، CO و  $NO_2$  را بهبود می‌بخشد [۳۴]. گزارشی مبنی بر به‌کارگیری روش سونوستنتز<sup>۵</sup> در احیای اکسید گرافن توسط پلی اتیلن ایمین<sup>۶</sup> به عنوان عامل کاهنده، جهت بررسی عملکرد آن در تشخیص بخار آمونیاک در دمای اتاق منتشر شده است [۳۵]. در این گزارش علمی، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیا شده با استفاده از امواج فراصوت تهیه و فیلم‌ها به روش لایه‌کشی تیغه‌ای<sup>۷</sup> لایه نشانی شده‌اند. با توجه به ساختار RGO، حساسیت ۳۴ درصدی در ppm ۱ و ۱۰۰ از گاز آمونیاک گزارش شد و حسگر توسعه یافته قادر به کارکرد در دمای اتاق بود [۳۶]. وان و همکارانش<sup>۸</sup>، یک حسگر گاز الکتروشیمیایی مبتنی بر نانوکامپوزیت‌های کربن-طلا (CGN)<sup>۹</sup> بر روی اکسید گرافن احیا شده ارائه کردند که در آن از تکنیک هیدروترمال<sup>۱۰</sup> برای سنتز CGN با کربنیزه کردن گلوکز و رسوب نانوذرات طلا استفاده شد. این حسگر برای تشخیص ۰/۴۲٪ تا ۲۱٪ اکسیژن تنظیم شد و نهایتاً حساسیت بالایی را از خود نشان داد [۱].

براساس مطالعات صورت گرفته از منابع، پژوهشی جامع در زمینه ساخت حسگر گرافنی برای شناسایی آمونیاک صورت نگرفته است، باوجود اینکه شناسایی دقیق این گاز در حوزه پزشکی و صنعت بسیار اهمیت دارد. همچنین، در پژوهش‌های محدود انجام شده نیز اثر مهم‌ترین فاکتور در حوزه حسگرهای گرافنی یعنی احیاکننده‌ها، مورد توجه قرار نگرفته است. این پژوهش، در تلاش است تا حسگرهایی بر پایه گرافن جهت شناسایی گاز آمونیاک تولید کند. در این راستا تمرکز اصلی پژوهش، بررسی اثر احیا-کننده‌های آنیلین و هیدرازین هیدرات بر مشخصات مهم حسگر است و تلاش شده است تا به واسطه بکارگیری این احیاکننده‌ها، عملکرد حسگرهای موجود بهبود داده شود. همچنین شبیه‌سازی

اکسید روی نسبت به گاز هیدروژن بهبود می‌یابد [۲۶]. در یک بررسی، برای سنجش گاز فرمالدهید توسط حسگر در دمای اتاق، از شبکه‌های گرافن عمودی (VG)<sup>۱</sup> دوپ شده با نانو ذرات دی اکسید قلع ( $SnO_2$ ) استفاده شده است. حسگر  $VG/SnO_2$  پاسخ بالایی به فرمالدهید با غلظت کم، در دمای اتاق نشان داد. جهت‌گیری عمودی و ساختارهای باز، سطح قابل دسترس وسیعی را برای جذب مولکول گاز به وجود آورده و از تجمع صفحات گرافن در طول ساخت دستگاه حسگر جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، اکسیدهای فلزی مانند  $SnO_2$  به دلایلی مانند رسانایی بالا، پایداری مطلوب و محدودیت تشخیص کم برای فرمالدهید توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است [۲۷]. محققین توانستند حسگر گازی منعطف بر پایه نانوکامپوزیت گرافن/اتیل سلولز ادغام شده با بستر انعطاف‌پذیر، برای تشخیص سریع ترکیبات آلی فرار طراحی کنند. حسگرهای ارائه شده توسط این گروه تحقیقاتی در مقایسه با نمونه‌های مشابه گزارش شده [۲۸] افزون‌بر ایمنی عالی در برابر فشار، در دمای اتاق به ترکیبات آلی فرار<sup>۲</sup> (VOCs) پاسخ‌های قابل توجهی دارد [۲۹]. در تحقیقی دیگر، ساخت و شناسایی یک حسگر گاز متان در دمای اتاق بر اساس نانوهیبرید سه جزیی اکسید گرافن احیا شده / پلی آنیلین<sup>۳</sup> /  $SnO_2$ <sup>۴</sup> انجام شده است. یافته‌های این پژوهش به وضوح نشان می‌دهد که شدت پاسخ حسگر با کامپوزیت به کار رفته، از ۱/۲۶٪ به ۳/۹۲٪ افزایش می‌یابد، که نشان‌دهنده پتانسیل عالی خواص عملکردی آن است [۳۰]. یکی دیگر کاربردهای نانوکامپوزیت‌های حاوی اکسید گرافن / نانوصفحات اکسید روی، در تشخیص گاز استون است. انعطاف‌پذیری نانو صفحات اکسید روی و افزایش سطح مؤثر به دلیل ریخت‌شناسی دو بعدی اکسید روی و اکسید گرافن موجب می‌شود که این نانوکامپوزیت‌ها در سنجش استون کارآمدتر ظاهر شوند [۳۱]. مرور منابع در زمینه تولید حسگرهای بر پایه گرافن نشان می‌دهد که حساسیت حسگر نسبت به گاز را می‌توان با دوپینگ توسط عناصری مانند Br، N، P، Ga، Cr، Mg، S و Si به میزان قابل توجهی بهبود بخشید [۳۲، ۳۳]. بر اساس تحلیل‌های صورت گرفته در منابع، دوپینگ

5 Sonochemical synthesis

6 Polyethylenimine

7 Dr. Blade

8 Wan et all

9 Carbon-gold nanocomposites

10 Hydrothermal

<sup>1</sup> Vertica Graphene

<sup>2</sup> Volatile organic compounds

<sup>3</sup> polyaniline

<sup>4</sup> Tine (IV) Oxide

ساختارهای مولکولی-شیمیایی حسگر نیز از سایر اهداف این پژوهش است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

در این پژوهش، از اسید هیدروکلریک ۳۷٪ و اسید سولفوریک ۹۸٪ ساخت کارخانه دکتر مجلی، اتانول ساخت کارخانه رازی و همچنین، از گرافیت، نیترات سدیم، پتاسیم پرمنگنات و استون ۹۹٪ ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان برای سنتز گرافن استفاده شد. برای ساخت و تست حسگر و نیز برای مشخصه‌یابی مواد سنتز شده از منبع تغذیه سویچینگ (Megatek-MP) (3005D)<sup>۲</sup>، دستگاه وان التراسونیک<sup>۳</sup> (Digital Ultrasonic Cleaner)، آون (ساخت شرکت شیماز)، مولتی‌متر دیجیتال Modern (Digital Multimeter GDM-356/451)، دستگاه پوشش-دهی چرخشی<sup>۴</sup>، اسیلوسکوپ دیجیتال (Digital Storage Oscilloscope GDS1000AU series)، سیگنال ژنراتور، دستگاه پراش پرتو ایکس XRD مدل GDS-3000 series و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۵</sup> SEM مدل MIRA3 TESCAN استفاده شد. همچنین، از بسته نرم افزاری CASTEP در قالب نرم افزار Accelrys Materials Studio برای شبیه‌سازی ساختارهای مولکولی-شیمیایی استفاده شده است.

### ۲-۲- سنتز اکسید گرافن

از روش هامر<sup>۶</sup> برای سنتز اکسید گرافیت استفاده شد. در یک بالن شیشه‌ای ۴۰۰ میلی‌لیتری، ۲ گرم پودر گرافیت و ۱ گرم سدیم نیترات به همراه ۴۶ میلی‌لیتر اسید سولفوریک، در حمام یخ صفر درجه با هم مخلوط شدند. در حین هم‌زدن، ۳۰۰ گرم پتاسیم پرمنگنات با دقت به طوری که دما از ۲۰ درجه سانتی‌گراد تجاوز

<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> Switched mode power supply

<sup>3</sup> Sonication

<sup>4</sup> Spin Coating

<sup>5</sup> Scanning Electron Microscope

<sup>6</sup> Hummer

نکند به سوسپانسیون افزوده شد. پس از برداشتن حمام یخ و رسیدن دمای سوسپانسیون به ۳۵ درجه سلسیوس، مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. در ۲۰ دقیقه پایانی، مخلوط خمیری به رنگ خاکستری مایل به قهوه‌ای حاصل شد. پس از اتمام ۳۰ دقیقه، مخلوط توسط ۹۲ میلی‌لیتر آب مقطر، رقیق شد که این فرایند موجب جوشش شدید و افزایش دمای مخلوط تا ۹۸ درجه سانتی‌گراد شد. سوسپانسیون رقیق شده قهوه‌ای رنگ، به مدت ۱۵ دقیقه در این دما نگه داشته شد و در مرحله‌ی بعد، کاهش بیشتر رقت سوسپانسیون با افزودن ۲۸۰ میلی‌لیتر آب ولرم حاوی آب اکسیژنه ۳٪ انجام شد. در اثر برهم‌کنش با آب اکسیژنه، سوسپانسیون به رنگ زرد روشن در آمد. در نهایت، محصول فیلتر شد و این عمل تا زمانی که سوسپانسیون گرم بوده، تا رسیدن pH آن به سمت خنثی بودن ادامه یافت [۳۷]. در نهایت اکسید گرافیت تهیه شده به روش شیمیایی بالا، با حمام التراسونیک به اکسید گرافن تبدیل شد.

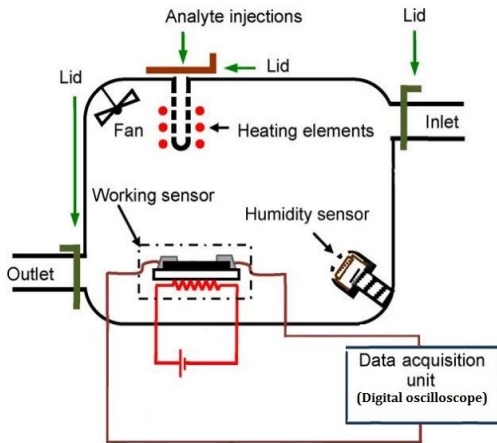
### ۳-۲- احیای اکسید گرافن

در این پژوهش، احیای اکسید گرافن توسط دو ماده هیدرازین هیدرات و آنیلین انجام شد. برای احیا با هیدرازین هیدرات، ۱۰۰ میلی‌گرم پودر اکسید گرافن را به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر درون بالن شیشه‌ای ته گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری افزوده و محلولی به رنگ قهوه‌ای مایل به زرد تشکیل شد. سپس، این محلول در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا ذرات معلق در سوسپانسیون مشاهده نشود. در مرحله‌ی بعدی، ۱ میلی‌لیتر هیدرازین هیدرات به سوسپانسیون افزوده شد و محلول در یک حمام روغن با چگالنده‌ی آب در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد [۵]. ماده حاصل فیلتر و با آب و اتانول شستشو داده شد و در پایان در آون، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

برای کاهش توسط آنیلین، ۰/۱ گرم پودر اکسید گرافن در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و سوسپانسیون حاصل به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفته و با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا سوسپانسیونی با غلظت ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر حاصل شود. سپس، ۱ میلی‌لیتر آنیلین را در ۵۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ریخته و محلول بالا سریع به سوسپانسیون اکسید



محفظه تست نیز به کمک حسگر مرجع NH<sub>3</sub>-B1 ساخت شرکت Alphasense انگلستان انجام شد. حساسیت این حسگر مرجع در حدود ۶۰-۲۰ nA/50ppm، گستره اندازه‌گیری ppm ۱۰۰-۰ و زمان پاسخ آن در حدود ۱۵۰ ثانیه برای غلظت ppm ۵۰ از گاز است.



(الف)



(ب)

شکل ۱: مجموعه طراحی و ساخته شده برای مشخصه‌یابی و آنالیز حسگر: (الف) شماتیک (ب) تصویر حقیقی این مجموعه

## ۲-۵- ساخت حسگر بر پایه‌ی گرافن

پودر گرافن سنتزی در اتانول در معرض امواج فراصوت پخش شد و چند میکرولیتر از سوسپانسیون روی بستر، توسط میکروبیپت چکانده و در آن در دمای ۶۰ درجه خشک شد [۳۷]. برای ساخت حسگر مدارهای مورد نظر توسط نرم‌افزار کامپیوتری پروتئوس طراحی شده و بر روی بستر فیبر مدار چاپی (PCB) چاپ شد. الکترودهای آماده شده از جنس مس بوده و فاصله‌ی

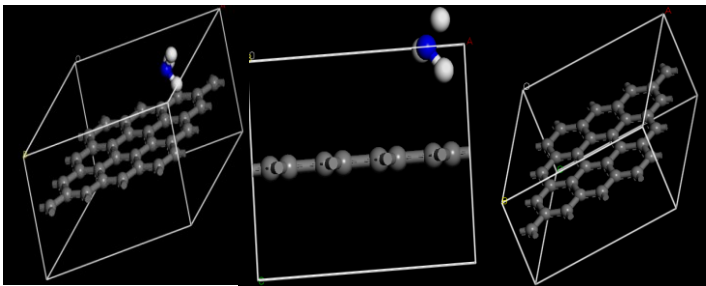
گرافن افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت بازروانی قرار گرفت و توسط همزن مغناطیسی به شدت هم زده شد. محصول بدست آمده، پس از فیلتر کردن چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. بدین ترتیب، اکسید گرافن احیا شده‌ای که با اسید دوپ شده، حاصل شد. سپس، به محصول بالا، ۰/۵ NH<sub>4</sub>OH مولار افزوده و سوسپانسیون ۱۲ ساعت همزده شد. ماده حاصل پس از شستشو با آب مقطر و فیلتر کردن، در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۲۲].

## ۲-۴- روش اندازه‌گیری گاز آمونیاک

برای تعیین مشخصات عملکرد حسگر و پاسخ آن به گاز هدف، مطابق شکل ۱، جعبه‌ای به حجم ۱۶ لیتر که از نظر دما و رطوبت و همچنین، گازهای اطراف ایزوله است، طراحی و ساخته شد. این دستگاه قادر به ثبت تغییرات رفتار حسگر در هنگام تزریق گاز آمونیاک و ذخیره اطلاعات است. حسگر در محفظه‌ی تست گاز آمونیاک قرار داده شد و رفتار هر دو حسگر گرافنی احیا شده با هیدرازین هیدرات و آنیلین، در غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۵۰ ppm از گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. روش اندازه‌گیری زمان پاسخ برای حسگر گرافنی احیا شده توسط هیدرازین هیدرات بدین ترتیب بود که ۵۰ ppm از گاز آمونیاک به محفظه تزریق و حسگر تهیه شده در معرض گاز قرار گرفته و نتایج ثبت شد. به منظور بررسی پاسخ زمانی توأم با تکرارپذیری نتایج این حسگر، در دو غلظت ۵ و ۱۰ ppm از گاز آمونیاک به صورت پالس‌هایی با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه به حسگر اعمال شده و پس از این مدت زمان، گاز به صورت آنی از دستگاه تخلیه شد. همین روند تعیین تکرارپذیری، برای حسگر گرافنی احیا شده توسط آنیلین در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰ و ۵۰ ppm از گاز آمونیاک، در فواصل زمانی معادل زمان پاسخ در آن سطح از غلظت، با اعمال متناوب ۵ بار از گاز آمونیاک انجام شد. پس از به‌دست آمدن داده‌ها از تعیین تکرارپذیری، مشخصه تکرارپذیری، خطا و دقت اندازه‌گیری حسگر محاسبه شد. برای ثبت نتایج حساسیت نسبت به غلظت نمونه احیا شده با نمونه آنیلین میزان غلظت از ۰ تا ۵۰ ppm از گاز آمونیاک به نمونه اعمال شد. کنترل غلظت گاز آمونیاک در

<sup>1</sup> Ammonium Hydroxide

سازی کامپیوتری انجام شده و طرحواره قرارگیری گرافن و عدم قرارگیری آن در معرض گاز در شکل ۳ قابل مشاهده است. در شبیه‌سازی انجام شده یک گرافن تک لایه در فاصله‌ای معین، در معرض گاز آمونیاک قرار داده شد و بدین ترتیب تغییرات نمودار DOS<sup>۱</sup> در دو حالت خالص، پیش و پس از قرارگیری در معرض گاز آمونیاک بررسی شد که این شبیه‌سازی برای ۱۸ اتم گرافن انجام شد. با مقایسه‌ی نتایج بدست آمده از دو نمودار DOS در شکل ۴، مشاهده می‌شود، زمانی که گرافن در معرض گاز آمونیاک قرار می‌گیرد، به دلیل برهم‌کنش قوی بین مولکول‌های گرافن و گاز آمونیاک، تغییرات قابل ذکری در نمودار ظاهر می‌شود. این بدین معنی است که با اعمال گازی با مشخصات آمونیاک خصوصیات الکتریکی گرافن خالص به صورت چشمگیری دستخوش تحولات خواهد شد. یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های الکتریکی، مقاومت الکتریکی گرافن است که بر اساس نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی، پیش‌بینی می‌شود دچار تغییرات محسوس شود.



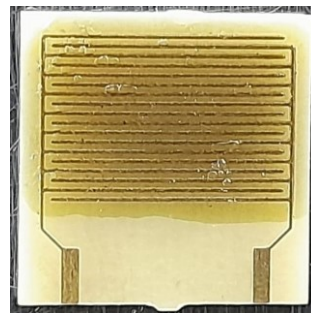
(ج)

(ب)

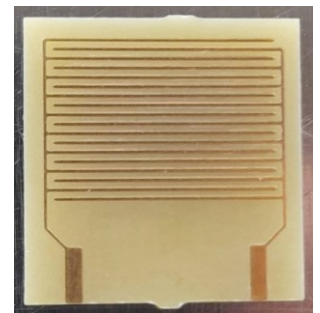
(الف)

شکل ۳: شماتیک گرافن خالص در نرم‌افزار Material studio (الف) بدون اعمال گاز آمونیاک ب و ج) با اعمال گاز آمونیاک

بین مسبرهای هادی ۱۲۰ میکرون از یکدیگر بودند. این الکترودها با استفاده از اتانول و استون تحت امواج فراصوت قرار گرفته و توسط آب مقطر شسته و در آن خشک شدند. سپس اکسید گرافن احیا شده به کمک امواج التراسونیک در بستر اتانول پخش شد. ۱۰ میکرولیتر از سوسپانسیون بدست آمده توسط میکروپیپت روی الکترودها چکانده شد و در آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد [۳۸]. شکل ۲، تصویری از الکترودها شانه‌ای پیش از پوشش‌دهی و پس از پوشش‌دهی را نشان می‌دهد. برای تعیین ضخامت حسگر از دستگاه زبری‌سنج مدل TR200 ساخت کشور تایوان با ریزنمایی ۱ nm بهره گرفته شد. روش کار تعیین ضخامت با این دستگاه بدین طریق است که اندازه‌گیری زبری سطح در روی خط جدایش پوشش با بستر به نحوی انجام می‌شود که بخشی از بستر و بخشی از پوشش در مسیر حرکت پروب این دستگاه قرار گیرد و پروب خط مشترک پوشش گرافنی با بستر را لمس کند [۳۹]. با توجه به صافی یکنواخت بستر، حداکثر تغییرات زبری مربوط به ضخامت پوشش در محل خط جدایش پوشش است که با انتخاب معیار  $R_{max}$  بدست می‌آید. برای افزایش دقت، اندازه‌گیری در ۲۰ موقعیت متفاوت انجام شد و میانگین ضخامت پوشش گرافنی حسگرهای تولیدی در حدود ۳۳۰ nm اندازه‌گیری شد.



(ب)



(الف)

شکل ۲: حسگر گرافنی احیا شده با آنیلین (الف) بستر حسگر (ب) تصویر حسگر

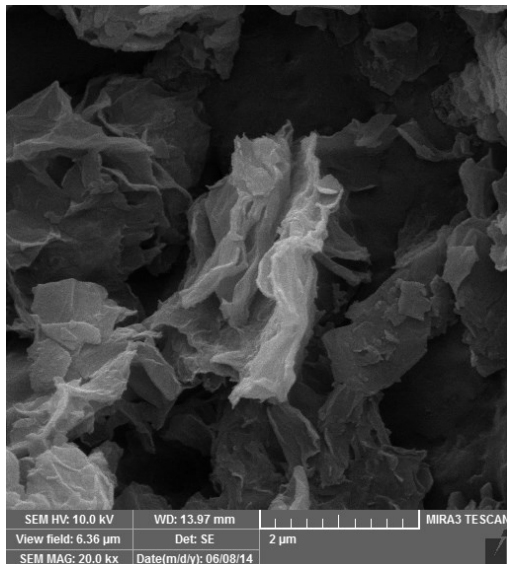
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- نتایج شبیه‌سازی

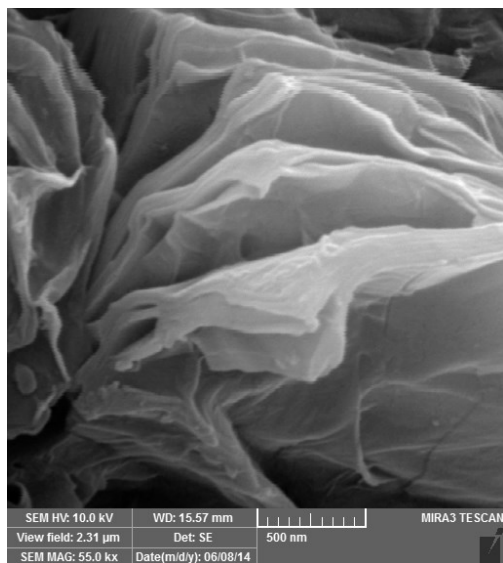
در این پژوهش، به منظور بررسی رفتار حسگر، به کمک نرم افزار Materials Studio و با استفاده از ماژول Castep، یک شبیه-

<sup>۱</sup> Density of states

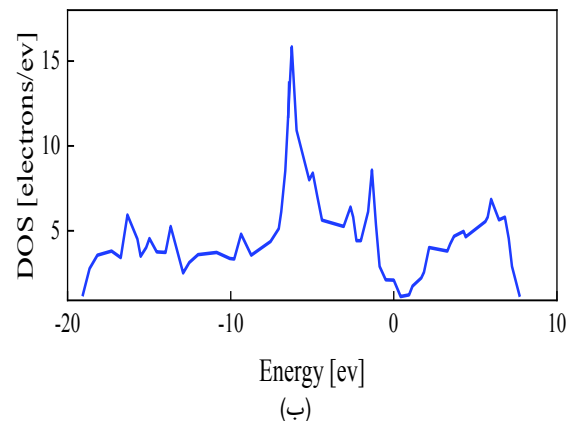
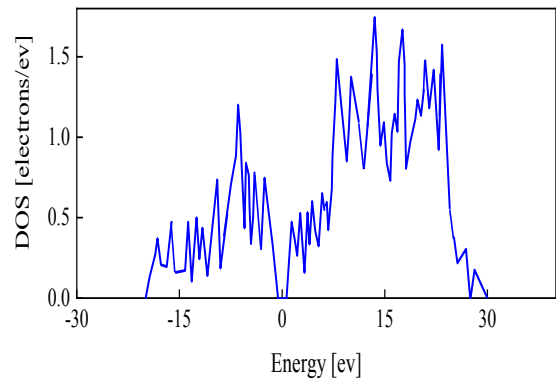
تغییر زاویه پیک به علت اکسایش است [۴۰]. در طیف پراش پرتو X مربوط به اکسید گرافن احیا شده با آنیلین در شکل (۶ ج) پیک به صورت پهن ظاهر شده است. پهن تر شدن این پیک را می‌توان به تصادفی و نامنظم قرار گرفتن صفحات گرافن روی هم نسبت داد. پس از اولتراسونیک، پیک برجسته در زاویه  $26^\circ$  ناپدید گشته و صفحات گرافیت کامل از هم جدا شده و تبدیل به صفحات تک و چند لایه گرافن شده‌اند. وجود گروه عاملی اکسیژن در دو طرف صفحات گرافن، نشان‌دهنده‌ی ضخیم بودن صفحات اکسید گرافن نسبت به گرافن خالص است و پیک موجود در نمودار XRD به صورت پهن و صاف دیده می‌شود که بیانگر لایه لایه شدن کامل گرافن و اکسید گرافن است [۴۱].



(الف)



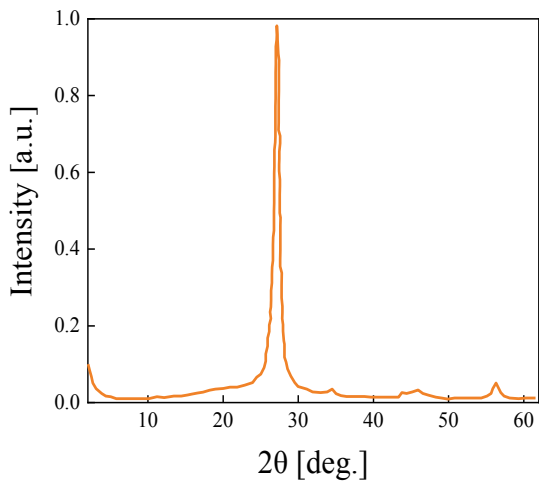
(ب)



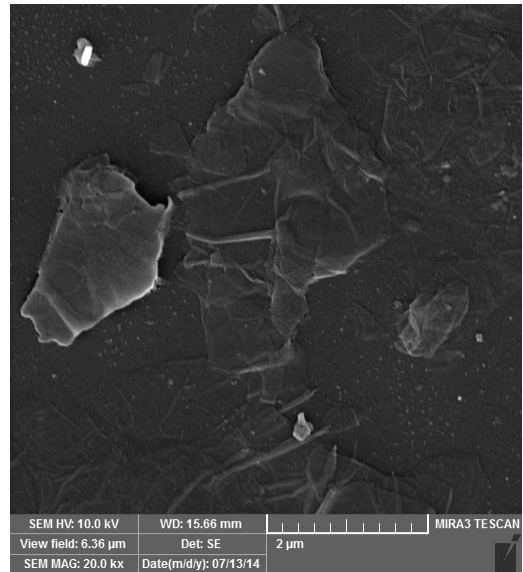
شکل ۴: نمودار DOS حاصل از شبیه‌سازی انجام شده (الف) گرافن خالص (ب) نمودار گرافن در معرض گاز آمونیاک

## ۲-۳- آنالیزهای میکروسکوپی و طیف‌نگاری

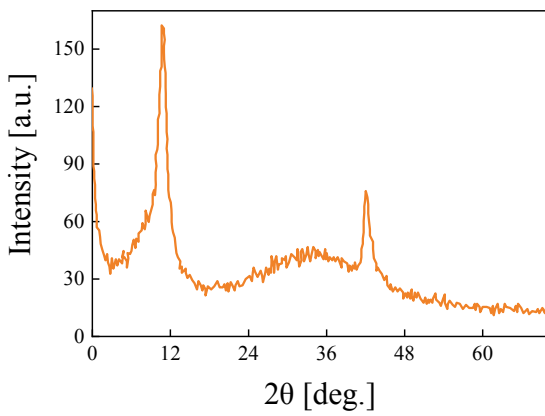
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بدست آمده از دو احیا-کننده‌ی متفاوت آنیلین و هیدرازین هیدرات در شکل ۵ آورده شده است. در میکروگراف‌های مندرج در این شکل‌ها، صفحات اکسید گرافن احیا شده به صورت صفحات مجاله شده و نامنظم مشاهده می‌شوند. همچنین، در شکل ۶، نتایج پراش پرتو X به منظور شناسایی پودرهای گرافیت، اکسید گرافیت و گرافن در فرایند سنتز، قابل مشاهده است. همانطور که در طیف پراش پرتو X گرافیت شکل (۶ الف) مشاهده می‌شود، پیک به نسبت شدیدی در زاویه  $2\theta = 26^\circ$  مشاهده می‌شود و فاصله بین لایه‌ها از یکدیگر  $0.34$  نانومتر است. در حالی که در شکل (۶ ب) که مربوط به طیف XRD اکسید گرافیت است، پیکی با دامنه‌ی بزرگ در  $2\theta = 11^\circ$  نمایان است و فاصله بین صفحات اکسید گرافیت در حدود  $0.7$  نانومتر است. افزایش فاصله‌ی بین صفحات گرافیت از هم به دلیل وجود گروه عاملی اکسیژن روی صفحات بوده و این



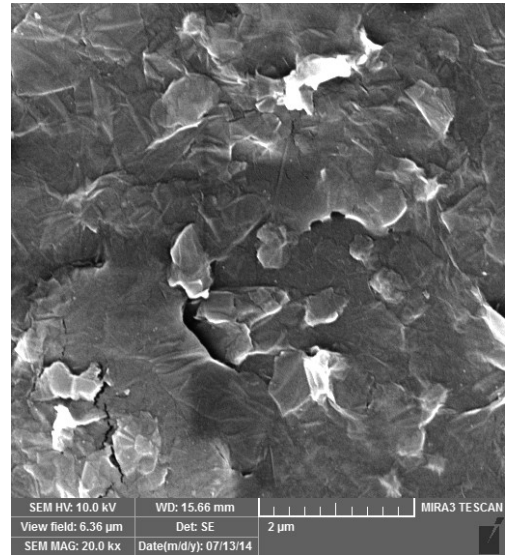
(الف)



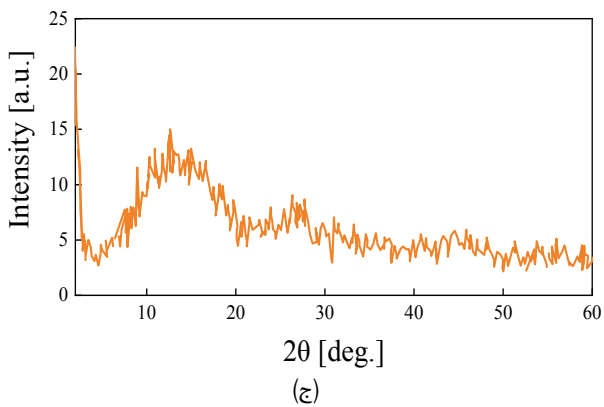
(ج)



(ب)



(د)



(ج)

شکل ۵: تصاویر SEM مربوط به اکسید گرافن. الف و ب) احیا شده با آنیلین ج و د) احیا شده با هیدرازین هیدرات

شکل ۶: طیف پراش پرتو X (الف) گرافیت ب) طیف اکسید گرافیت ج) اکسید گرافن احیا شده توسط آنیلین



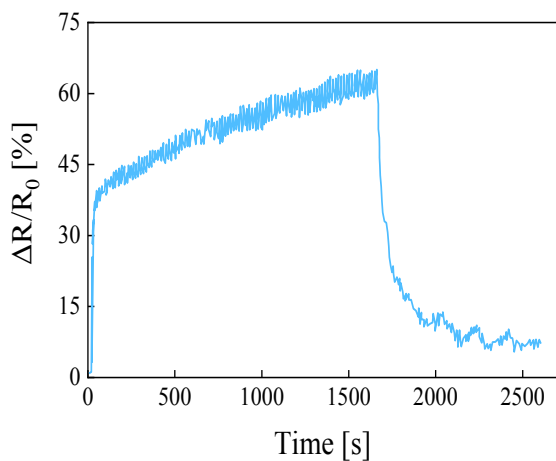
## ۳-۳- پاسخ زمانی و تکرار پذیری

تمامی حسگرها دارای مقاومت اولیه‌ای هستند که تغییرات مقاومت لحظه‌ای آن در برابر عامل خارجی (که در این پژوهش گاز آمونیاک است)، اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین اختلاف مقاومت لحظه‌ای و اولیه به مقاومت اولیه به عنوان درصد پاسخ تعریف می‌شود که شاخصی برای بیان عملکرد حسگر است. مقاومت الکتریکی برای حسگر گرافنی احیا شده با هیدرازین هیدرات، ۱ KΩ اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده در نمودارهای پاسخ زمانی برای این حسگر در غلظت ۵۰ ppm از گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. نمودار الف شکل ۷، حداکثر تغییرات نسبی مقاومت حسگر ۱۲۵٪ و زمان پاسخ ۲۲۰۰ ثانیه برای حسگر با اعمال ۵۰ ppm از گاز آمونیاک را نشان می‌دهد. پس از ۲۲۰۰ ثانیه پاسخ حسگر ثابت بوده ولی تست تا زمان ۳۶۰۰ ثانیه ادامه داده شد. پس از این مدت زمان، اعمال گاز آمونیاک متوقف شد و محفظه با هوای محیط پر شد. نتایج نشان داد که زمان بازگشت حسگر به مقاومت اولیه بسیار زیاد بوده و ساعت‌ها زمان لازم است تا مقاومت اولیه حسگر بازیابی شود.

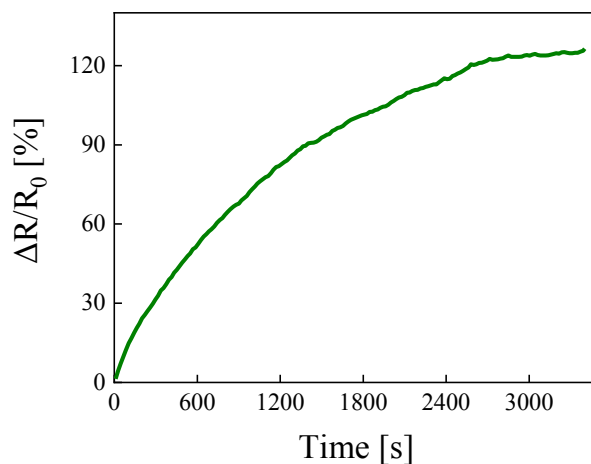
تکرارپذیری حسگر احیا شده با هیدرازین هیدرات برای ۱۰ ppm از گاز آمونیاک مطابق با روش مشروح در قسمت مواد و روش‌ها اندازه‌گیری شده و نتایج حاصل در نمودار ب شکل ۷، گزارش شده است. حداکثر تغییرات نسبی مقاومت حسگر برای هر پالس خروجی در این غلظت از گاز آمونیاک ۷ درصد بوده و حسگر پس از قرار گیری در معرض هوای محیط پس از مدت زمان ۱۰ دقیقه اعمال گاز آمونیاک، به مقدار مقاومت اولیه باز نگشته است. در واقع مشخصه تکرارپذیری بیان‌کننده‌ی این نکته است که تحت شرایط و ورودی ثابت، داده‌های خروجی حسگر تا چه میزان به یکدیگر نزدیک خواهند بود. در شکل (۷ ج) نیز، پاسخ حسگر و تکرارپذیری برای ۵ ppm از گاز آمونیاک مشاهده می‌شود. حداکثر تغییرات نسبی مقاومت حسگر برابر ۶۰ درصد بوده و زمان پاسخ، حدود یک ساعت است. در این غلظت نیز مشابه با روش اندازه‌گیری حساسیت در ۱۰ ppm، گاز بعد از ۴۵۰۰ ثانیه از دستگاه اندازه‌گیری تخلیه شده و زمان بازگشت حسگر به مقاومت اولیه طولانی (حدود چند ساعت) مشاهده شد.

برای حسگر گرافنی احیا شده توسط آنیلین، مقاومت الکتریکی حدود ۲ تا ۵ مگا اهم اندازه‌گیری شد که در مقایسه با نمونه هیدرازین هیدرات در حدود ۲۰۰۰ تا ۵۰۰۰ برابر است. نمودار پاسخ زمانی برای این حسگر هم در غلظت ۵۰ ppm از گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. نمودار الف شکل ۸، نشان‌دهنده‌ی نتایج اندازه‌گیری تغییرات نسبی مقاومت این حسگر در غلظت مذکور است. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، زمان پاسخ در این غلظت ۱۱۰۰ ثانیه بوده و پس از گذشت تقریباً ۱۵۰۰ ثانیه، تغییرات در حداکثر مقدار ممکن خود در حدود ۶۹٪ ثابت شده است. بعد از ثابت شدن تغییرات نسبی مقاومت، محیط سریعاً از گاز آمونیاک تخلیه شد. مشاهده شد که بعد از ۴۵۶ ثانیه، حسگر به مقاومت اولیه بازگشته است که این مقدار در مقایسه با نمونه هیدرازین هیدرات زمان بسیار مطلوب و ناچیز است.

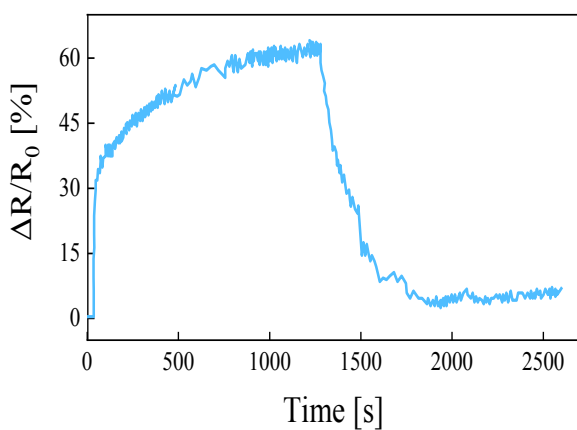
تغییرات نسبی مقاومت حسگر برای ۱۰ ppm از گاز آمونیاک در نمودار ب شکل ۸، قابل مشاهده است که حداکثر این تغییرات در حدود ۶۴٪ بوده که پس از مدت زمان ۵۹۰ ثانیه حاصل شده است. نمودار ج در شکل ۸ نیز، نشان‌دهنده‌ی پاسخ حسگر برای ۵ ppm از گاز آمونیاک با حداکثر حساسیت ۳۸ درصدی و زمان پاسخ ۲۲۰ ثانیه‌ای است. زمان بازگشت برای این غلظت از گاز نیز بسیار سریع و حدود ۱۴۵ ثانیه بررسی شد. با توجه به عملکرد مطلوب حسگر احیا شده با آنیلین، بررسی پاسخ زمانی آن برای ۱ ppm از گاز آمونیاک نیز انجام شد که نتیجه در شکل ۸ د گزارش شده است. در این سطح از غلظت، حداکثر میزان تغییرات نسبی مقاومت ۲۲٪ پس از اعمال ۶۰۰ ثانیه بدست آمده است. البته تغییرات خروجی حسگر پس از گذشت مدت زمانی در حدود ۲۰۰ ثانیه به ۹۰٪ حداکثر میزان خروجی رسیده و پس از آن تقریباً ثابت شده است. زمان بازگشت حسگر نیز در این شرایط در حدود ۷۰ ثانیه بررسی شد.



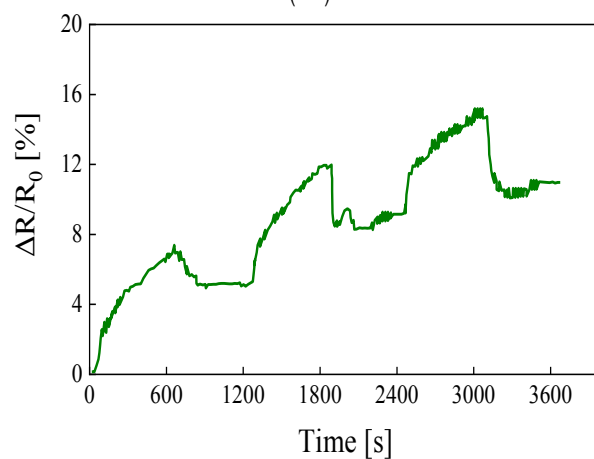
(الف)



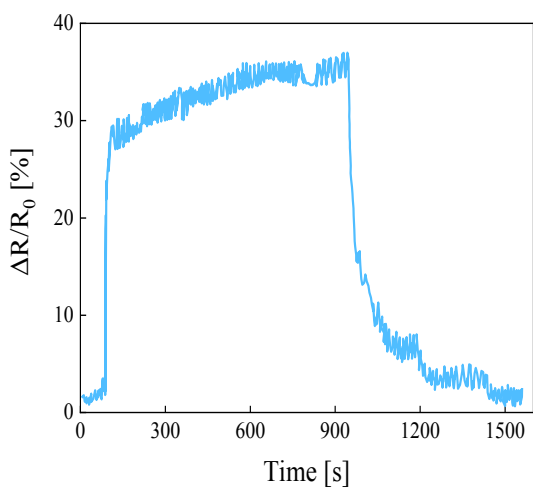
(الف)



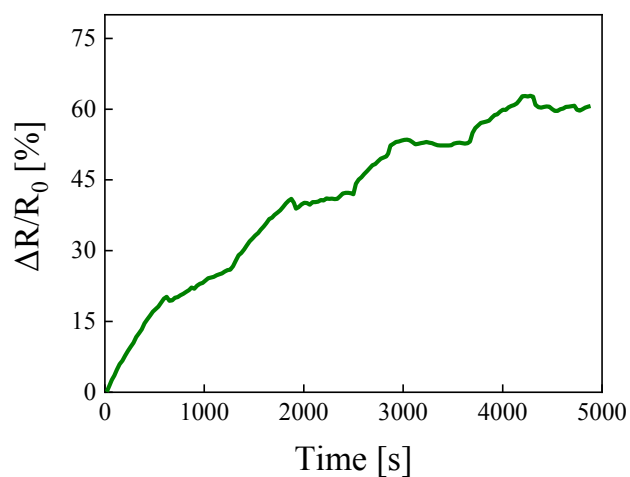
(ب)



(ب)

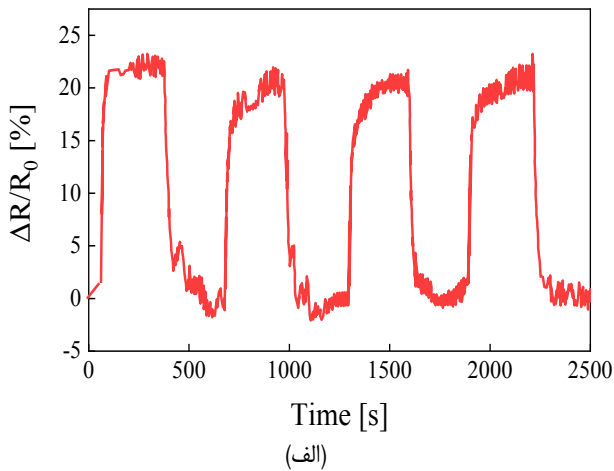


(ج)

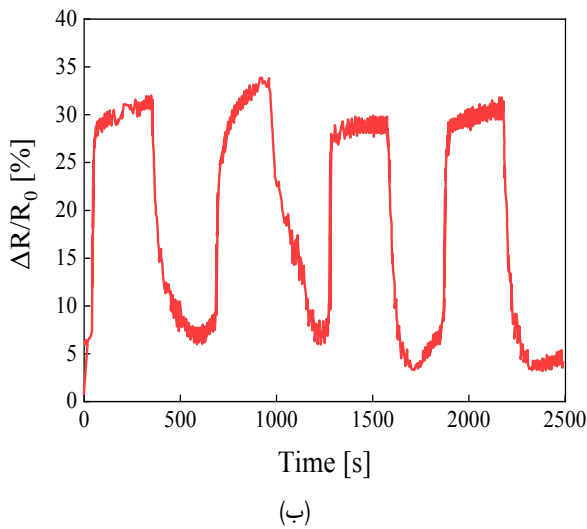


(ج)

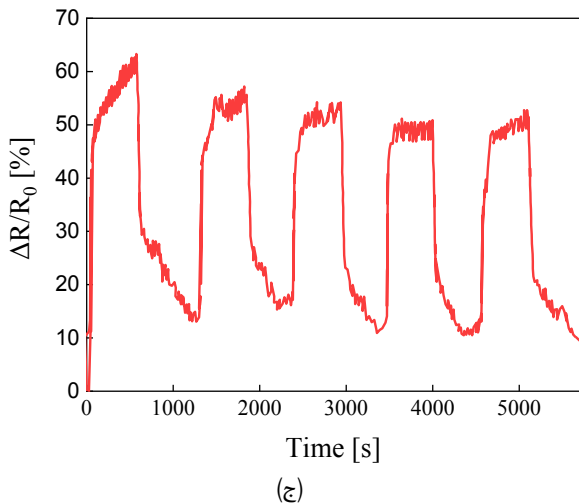
شکل ۷: پاسخ زمانی حسگر اکسیدگرافن احیا شده توسط هیدرازین هیدرات برای غلظت های متفاوت از گاز آمونیاک: (الف) ۵۰ ppm (ب) ۱۰ ppm (ج) ۵ ppm از گاز آمونیاک



(الف)

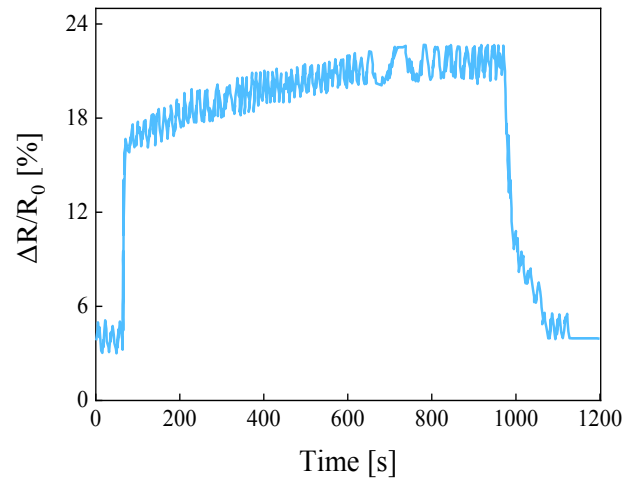


(ب)



(ج)

شکل ۹: تکرارپذیری حسگر گرافن احیاشده با آنیلین الف) برای ۱ ppm از گاز آمونیاک (ب) برای ۵ ppm از گاز آمونیاک (ج) برای ۱۰ ppm از گاز آمونیاک



(د)

شکل ۸: پاسخ زمانی حسگر اکسیدگرافن احیا شده توسط آنیلین برای غلظت‌های متفاوت گاز آمونیاک الف) ۵۰ ppm (ب) ۱۰ ppm (ج) ۵ ppm (د) ۱ ppm از گاز آمونیاک

تکرارپذیری حسگر گرافنی احیا شده با آنیلین مطابق با روش مشروح در بخش مواد و روش‌ها انجام شد. بخشی از این نتایج در بررسی تکرارپذیری در شکل ۹ آورده شده است. همانطوریکه در این شکل مشاهده می‌شود، عملکرد تناوبی حسگر در غلظت‌های معلوم از گاز آمونیاک به نسبت پایدار است. در تمامی غلظت‌های مطالعه شده، پس از اعمال متناوب گاز به مدت پاسخ زمانی حسگر، تغییرات مقاومت نسبی تا حوالی حداکثر میزان خود رسیده است و با تخلیه آنی گاز مقاومت حسگر تقریباً به مقدار اولیه بازگشته است. برای ارزیابی نتایج عددی بررسی تکرارپذیری حسگر، روش آماری انحراف از معیار نسبی ( $RSD^1$ ) استفاده شد که در جدول ۱، قابل مشاهده است. بر این اساس، حداکثر مقدار این شاخص برابر با  $37/3\%$  در غلظت  $1\%$  از گاز آمونیاک، محاسبه شده است. البته با فزونی یافتن غلظت گاز، روند نزولی برای این شاخص اتفاق افتاده است، به نحوی که بالاترین سطح غلظت بررسی شده ( $50\text{ ppm}$ )،  $RSD$  برابر با  $1/8\%$  محاسبه شده است که بیانگر تکرارپذیری مطلوب حسگر تولید شده است. دامنه نوسان خروجی حسگر نیز از سایر موارد محاسبه و درج شده در جدول ۱ است که نشان می‌دهد حداکثر میزان نوسان  $\pm 4/76$  است.

<sup>1</sup> Relative Standard Deviation

جدول ۲: مقایسه پارامترهای حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازگشت دو حسگر

غلظت آمونیاک [ppm]	بیشینه تغییرات نسبی مقاومت [%]		زمان پاسخ [s]		زمان بازگشت [s]	
	حسگر ۱	حسگر ۲	حسگر ۱	حسگر ۲	حسگر ۱	حسگر ۲
۱ ppm	۲۲	-	۲۰۰	-	۷۰	-
۵ ppm	۳۸	۶۰	۲۲۰	۳۶۰۰	۱۴۵	چند ساعت
۱۰ ppm	۶۴	۷	۵۹۰	۳۱۰۰	۱۶۰	چند ساعت
۵۰ ppm	۶۹	۱۲۵	۱۱۰۰	۲۲۲۰	۴۵۹	چند ساعت

\* حسگر ۱: حسگر ساخته شده با اکسید گرافن احیا شده توسط آنیلین.

\*\* حسگر ۲: حسگر ساخته شده با اکسید گرافن احیا شده توسط هیدرازین هیدرات.

### ۴-۳- تابع کار و دقت عملکرد حسگر گرافنی احیا شده با آنیلین

بررسی‌های بخش پیشین اثبات کرد که احیای گرافن توسط هیدرازین هیدرات، اثرات نامطلوبی بر زمان بازگشت حسگرها دارد. بنابراین در ادامه، مطالعات صرفاً محدود به حسگر احیا شده با آنیلین شده است. شکل ۱۰، تابع کار این حسگر را نشان می‌دهد. مشهود است که تغییرات خروجی حسگر تا غلظت ۱۰ ppm از گاز آمونیاک با رفتار کاملاً خطی و شیب بسیار تندی افزایش یافته است. در این بازه از غلظت، حساسیت بر مبنای شیب نمودار برابر با ۶/۷ ppm % است. در بازه غلظت ۱۰ تا ۵۰ ppm از گاز آمونیاک نیز تغییرات خروجی حسگر خطی بوده و حساسیت ۱۴/۱۰۰ ppm % بدست آمده است.

دقت اندازه‌گیری حسگر که امروزه با عنوان ریزنمایی<sup>۱</sup> یا کوچک-ترین غلظت قابل پویش نیز شناخته می‌شود برای حسگر احیا شده با آنیلین همزمان با استخراج تابع کار آن، مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس بررسی‌های صورت گرفته در گستره غلظت ۰ تا ۱۰ ppm، دقت عملکردی حسگر ۱ ppm و در بازه ۱۰ تا ppm

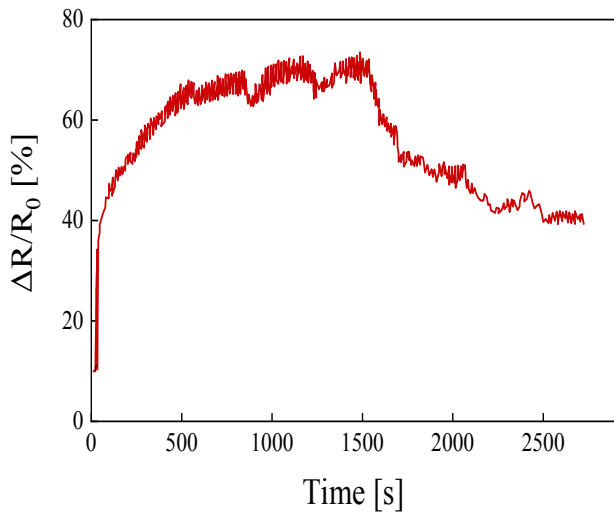
جدول ۱: بررسی تکرارپذیری خروجی‌های حسگر احیا شده با پلی آنیلین با استفاده از روش انحراف از معیار نسبی (RSD)

غلظت [ppm]	$\frac{\Delta R}{R_0}$ [%]					میانگین $\frac{\Delta R}{R_0}$ [%]	RSD [%]	حداکثر دامنه نوسان [%]
	(۱)	(۲)	(۳)	(۴)	(۵)			
۱	۲۲	۲۱	۲۱	۲۰	۲۱	۲۱	۳/۳۷	±۴/۷۶
۵	۳۸	۳۹	۳۶	۳۸	۳۸	۳۷/۸	۲/۹	+۲/۶۴ -۴/۷۰
۱۰	۶۶	۶۴	۶۳	۶۱	۶۳	۶۳/۴	۲/۸۶	+۴/۱ -۳/۷۸
۵۰	۶۹	۷۰	۷۱	۶۸	۶۸	۶۹/۲	۱/۸	+۲/۶ -۱/۷۳

در جدول ۲، پارامترهای حداکثر تغییرات نسبی مقاومت، زمان پاسخ و بازگشت برای غلظت‌های متفاوت گاز آمونیاک در دو حسگر با هم مقایسه شدند که با توجه به نتایج بدست آمده، حسگر گرافنی احیا شده توسط آنیلین، دارای زمان پاسخ و برگشت بهتری در مقایسه با هیدرازین هیدرات است.

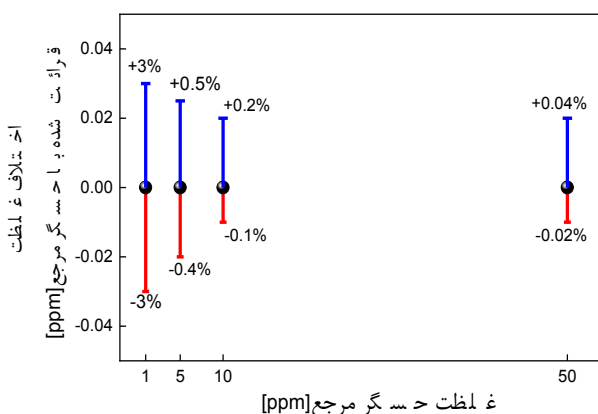
هیدرازین هیدرات ماده‌ای سمی است و به کارگیری آن به عنوان احیاکننده در احیای اکسید گرافن نیازمند زمان زیاد (چندین ساعت) است. همچنین باقی ماندن گروه‌های C=N روی ترکیب و حذف تمامی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از اکسید گرافن، با استفاده از احیاکننده‌ای مانند هیدرازین هیدرات نیازمند عملیات حرارتی زیادی است [۴۲]. اما از سوی دیگر، احیا توسط آنیلین به عنوان ماده‌ای رسانا، نقش مهمی را در عملکرد نهایی حسگر از طریق برهمکنش  $\pi-\pi$  بر روی صفحات اکسید گرافن احیا شده ایفا می‌کند. گزارش شده است که آنیلین یک حسگر اسید-باز بوده که فرایند دوپینگ اسید-باز برگشت‌پذیری دارد. با قرارگیری حسگر در معرض دهنده‌ی الکترونی همچون گاز آمونیاک، فرایند حذف دوپ رخ داده و آنیلین دوپ شده با اسید از حالت رسانا به حالت عایق تغییر کرده و تعداد حامل‌های بار کاهش یافته که منجر به افزایش مقاومت می‌شود و تسریع در عملکرد حسگر را به دنبال دارد [۴۳، ۴۴].





شکل ۱۱: پاسخ زمانی حسگر اکسید گرافن احیاشده با آنیلین برای ۱۰۰ ppm از گاز آمونیاک

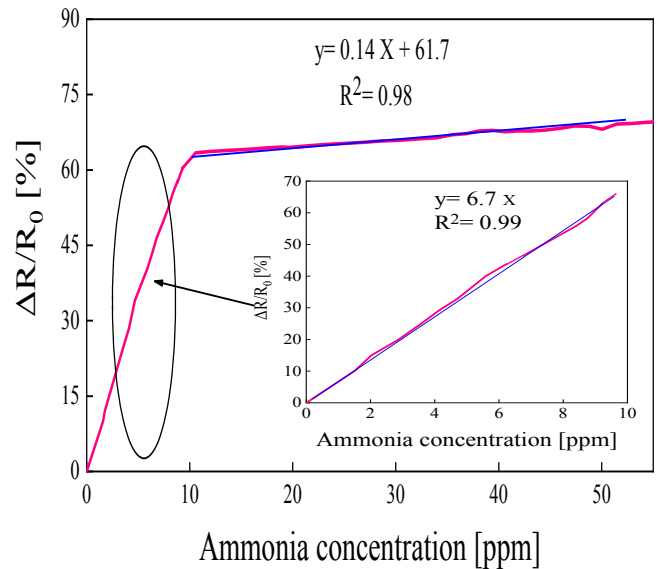
شکل ۱۲، اختلاف مقادیر غلظت قرائت شده توسط حسگر احیا شده توسط آنیلین با حسگر مرجع را نشان می‌دهد. مقایسه‌ها برای هر سطح از غلظت در این شکل حداقل ده بار تکرار شده و خطای حداکثر و حداقل این تکرارها گزارش شده است. بر مبنای این شکل، حداکثر خطای حسگر در غلظت ۱ ppm برابر با ۳٪ $\pm$  اتفاق افتاده است. مقدار خطا در غلظت‌های بالاتر کاهش یافته است. با فرض پذیرش این سطح از خطا برای حسگر، می‌توان نتیجه گرفت که خطای اندازه‌گیری حسگر مطلوب و در کل بازه کارکرد خود قطعاً کمتر از ۳٪ $\pm$  خواهد بود.



شکل ۱۲: خطای عملکرد حسگر در بازه ۰ تا ۵۰ ppm در مقایسه با حسگر مرجع

در جدول ۳، مشخصه‌های کارکرد حسگرهای پیشین بصورت خلاصه آورده شده است. از مقایسه عملکرد سایر حسگرهای مشابه طراحی شده برای تشخیص گاز آمونیاک، ایده‌آل‌ترین حساسیت ۴/۵٪ و زمان پاسخ ۱/۹۶ دقیقه مربوط به مرجع [۴۷]

۵۰ این مقدار برابر با ۲ ppm اندازه‌گیری شد. حسگر ارایه شده قادر نبود تا تغییرات در میزان غلظت، کوچکتر از مقادیر مذکور را شناسایی کند.

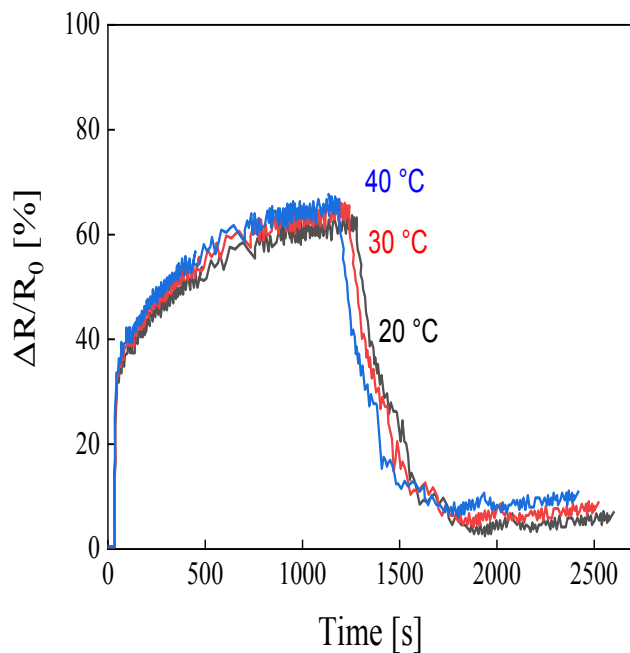


(ب)

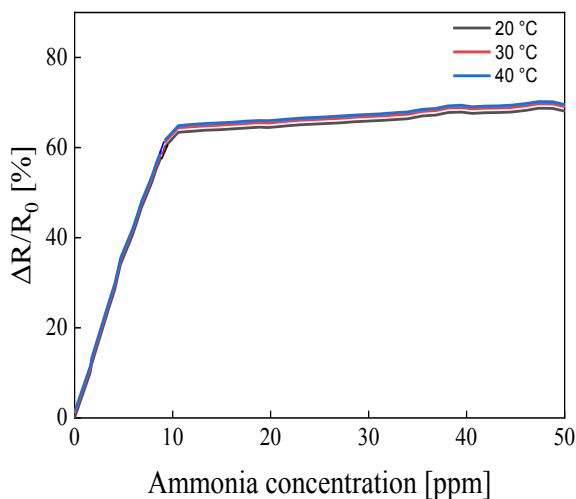
شکل ۱۰: تابع کار حسگر اکسید گرافن احیاشده توسط آنیلین برای غلظت‌های متفاوت از گاز آمونیاک

به منظور تعیین بازه عملکرد حسگر، پاسخ آن برای ۱۰۰ ppm از گاز آمونیاک بررسی شد که نتیجه در شکل ۱۱ قابل مشاهده است. مطابق با این شکل، پس از رسیدن خروجی حسگر به بیشینه مقدار خود نوساناتی روی داده است. همچنین با تخلیه آنی محیط از گاز و قرارگیری حسگر در شرایط محیط، مقاومت اولیه حسگر سریعاً بازیابی نشده است و احتمال زمان طولانی‌تری برای بازگشت به مشخصات اولیه لازم است. بنابراین، گستره عملکرد مطلوب حسگر با توجه به این یافته و حساسیت محاسبه شده را می‌توان ۰ تا ۱۰ ppm از گاز آمونیاک تعیین کرد. هر چند این گستره با صرف‌نظر از حساسیت تا ۵۰ ppm قابل تعمیم است.

مذکور بسیار ناچیز است. برای بررسی دقیق‌تر، تابع کار حسگر در دماهای متفاوت نیز بررسی شد که نتیجه در شکل ۱۳ ب، قابل مشاهده است. در این شکل واضح است که تأثیر تغییرات متناظر در توابع کار حسگر، در بازه دمایی مذکور کمتر از ۲ درصد است.



(الف)



(ب)

شکل ۱۳: تأثیر دما بر عملکرد حسگر: (الف) پاسخ زمانی در غلظت ۱۰ ppm (ب) تابع کار حسگر در دماهای متفاوت

برای بررسی اثر ضخامت لایه پوشش داده شده، عمل پوشش‌دهی ۲ و ۳ بار مطابق با روش مشروح در مقاله تکرار شد. ضخامت لایه‌ها پس از عملیات به کمک روش مشروح در قسمت

که پژوهش حاضر توانسته است با طراحی حسگری مبتنی بر اکسید گرفتن احیا شده با آنیلین، حساسیت و زمان بازگشت در بازه عملکرد مشابه را به ترتیب ۶/۷٪ و ۷۵٪ ارتقا دهد ولی از نکته نظر زمان پاسخ، حسگر ساخته شده عملکرد ضعیف‌تری در مقایسه با حسگر مرجع [۴۷] دارد.

جدول ۳: مقایسه مشخصه‌های حسگر گرافنی احیا شده با آنیلین در پژوهش حاضر با سایر حسگرهای پیشین

مرجع	زمان بازگشت min	زمان پاسخ min	حساسیت %/ppm	بازه کارکرد ppm	نوع حسگر
[۴۶]	۲	۱۸	۰/۷۴۲	۲۰-۵۰	PANI/rGO
[۴۷]	۲/۰۳	۱/۹۶	۴/۵	۱-۱۰	PPy/rGO
[۴۸]	۴	۶/۶۶	۱/۱۸۴	۲۰-۵۰	PANI/rGO
[۴۹]	۳	۱۸	۲/۱۴	۵-۵۰	ANI/rGO
[۵۰]	۵	۲	۱/۷	۱-۵	PPy/CVD-G
[۱۳]	~۱	~۱	٪۲	۰-۵	Graphene on MEMS platform
This work	۷/۶۵	۱۸/۳	۰/۱۴	۱۰-۵۰	

### ۳-۵- تأثیر دما و ضخامت لایه گرافنی بر عملکرد حسگر

با توجه به اینکه هدف از طراحی حسگر گاز آمونیاک در این پژوهش، کاربرد در دماهای محیط است، تأثیر تغییرات دمایی در بازه ۲۰ تا ۴۰ درجه سانتیگراد در غلظت ثابت ۱۰ ppm برای حسگر احیا شده با آنیلین مورد بررسی قرار گرفت. پاسخ حسگر برای دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتیگراد در شکل ۱۳ الف، آورده شده است. بر مبنای گزارش‌های مراجع، افزایش دما سبب کاهش مقاومت اولیه گرافن می‌شود [۴۵]. ولی همانطوریکه در این شکل مشاهده می‌شود تأثیر این تحولات در پاسخ حسگر در بازه دمایی

گزارش شده پیشین، بیش از ۴۸٪ بهبود یافته است. زمان پاسخ و بازگشت این حسگر نیز به ترتیب ۲۰۰ و ۷۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. تکرارپذیری حسگر گرافنی احیا شده با آنیلین به کمک روش آماری RSD نشان داد که نتایج ارایه شده توسط حسگر از صحت بالایی برخوردار است. سایر مشخصه‌های مهم حسگر احیا شده با آنیلین شامل بازه عملکرد، دقت و خطا به ترتیب ۱۰-۰، ۱ ppm و ۳٪ $\pm$  تعیین شد.

## ۵- مراجع

[1] A. Nasri, M. Petrissans, V. Fierro, A. Celzard, "Gas sensing based on organic composite materials: Review of sensor types, Progresses and Challenges," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 128, 105744, 2021.

[2] H. Tai, Z. Duan, Y. Wang, S. Wang, "based sensors for gas, humidity, and strain detections: A review." *ACS applied materials & interfaces* 12, 28, 31037-31053, 2020.

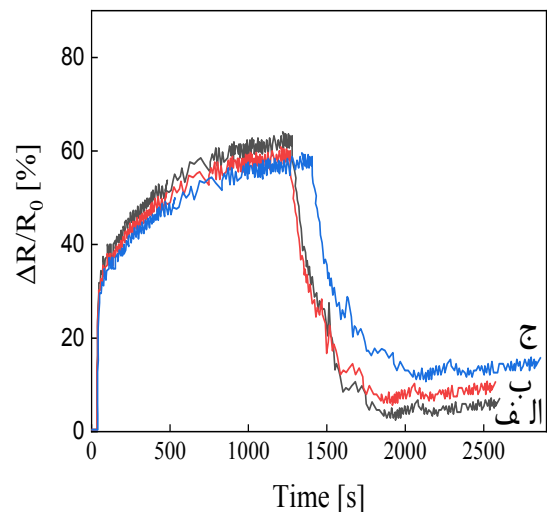
[3] L. Zhou, R. Qian, S. Zhuo, Q. Chen, Z. Wen, G. Li, "Oximation reaction induced reduced graphene oxide gas sensor for formaldehyde detection," *Journal of Saudi Chemical Society* 24, 4, 364-373, 2020.

[4] K. Sawicka, P. Gouma, S. Simon, "Electrospun biocomposite nanofibers for urea biosensing," *Sensors and Actuators B: Chemical* 108, 1-2, 585-588, 2005.

[5] V. Talwar, O. Singh, RC. Singh, "ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical* 191, 276-282, 2014.

[6] GK. Mani, JBB. Rayappan, "A highly selective and wide range ammonia sensor—Nanostructured ZnO: Co thin film," *Materials Science and Engineering: B* 191, 41-50, 2015.

مواد و روش‌ها اندازه‌گیری شد. شکل ۱۴، پاسخ زمانی حسگرها تهیه شده با ضخامت پوشش متفاوت را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل مشهود است که با افزایش ضخامت، زمان پاسخ تغییرات چندانی نداشته ولی زمان بازگشت به شدت افزایش یافته است. بر هم‌کنش سریع گاز آمونیاک با لایه گرافن موجب تغییرات آنی در مقاومت حسگر می‌شود ولی با افزایش ضخامت حجم گاز نفوذ به عمق لایه، به سهولت نمی‌تواند از ساختار گرافنی خارج شود که نتیجه این تحولات طولانی شدن زمان بازگشت حسگر به مقاومت اولیه می‌شود. بنابراین افزایش ضخامت تأثیر نامطلوبی بر عملکرد حسگر دارد.



شکل ۱۴: تأثیر ضخامت پوشش گرافنی احیا شده با آنیلین بر پاسخ حسگر در غلظت ۱۰ ppm (ضخامت لایه پوشش گرافنی حسگر برای الف) ۳۳۰ (ب) ۵۱۰ و ج) ۹۵۰ نانومتر است.

## ۴- نتیجه‌گیری

هدف کلی از این پژوهش طراحی و ساخت حسگری به منظور شناسایی گاز آمونیاک بر پایه گرافن و بررسی اثر احیا کننده‌های آنیلین و هیدرازین هیدرات، بر حساسیت حسگر ساخته شده است. نتایج بررسی و مشخصه‌یابی از حسگرهای ساخته شده را می‌توان به شکل زیر خلاصه کرد:

حسگر گرافنی احیا شده با آنیلین با حداکثر تغییرات نسبی مقاومت ۳۸ درصدی در غلظت ۵ ppm، عملکرد مطلوب‌تری را نسبت به نمونه احیا شده با هیدرازین هیدرات از خود نشان داد. همچنین، این حسگر با رفتار کامل خطی، در بازه ۰ تا ۱۰ ppm، حساسیت ۶/۷ %/ppm را ارایه می‌دهد که در مقایسه با نمونه‌های ایده‌آل

- [15] A. Hosseingholipourasl, S. Hafizah Syed Ariffin, Yasser D. Al-Otaibi, E. Akbari, F. Hamid, S. Rahimian Kolor, and M. Petru, "Analytical approach to study sensing properties of graphene based gas sensor," *Sensors* 20, 5, 1506, 2020.
- [16] F. Schedin, AK. Geim, SV. Morozov, EW. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. Sergeevich Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature materials* 6, 9, 652-655, 2007.
- [17] S. Prezioso, F. Perrozzi, L. Giancaterini, C. Cantalini, E. Treossi, V. Palermo, M. Nardone, S. Santucci, and L. Ottaviano, "Graphene oxide as a practical solution to high sensitivity gas sensing," *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 20, 10683-10690, 2013.
- [18] JT. Robinson, FK. Perkins, ES. Snow, Z. Wei, and PE. Sheehan, "Reduced graphene oxide molecular sensors," *Nano letters* 8, no. 10, 3137-3140, 2008.
- [19] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, "Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review," *RSC Advances* 10, 26, 15328-15345, 2020.
- [20] AA. Arbuzov, BP. Tarasov, and VE. Muradyan, "Synthesis of few-layer graphene sheets via chemical and thermal reduction of graphite oxide," In *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, 1, 01NDLCN07-01NDLCN07. Sumy State University Publishing, 2012.
- [21] HC. Bi, KB. Yin, XH. Hu, LT. Sun, "Synthesis of graphene based on the improved solvothermal reduction," In *2010 8th International Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon*, 634-635. IEEE, 2010.
- [7] J. Burgués, S. Marco, "Low power operation of temperature-modulated metal oxide semiconductor gas sensors," *Sensors* 18, no. 2, 339, 2018.
- [8] Y. Cheng, B. Ren, K. Xu, I. Jeerapan, H. Chen. "Recent progress in intrinsic and stimulated room-temperature gas sensors enabled by low-dimensional materials," *Journal of Materials Chemistry C* 9, 9, 3026-3051, 2021.
- [9] J. Zhang, X. Liu, G. Neri, N. Pinna, "Nanostructured materials for room-temperature gas sensors," *Advanced Materials* 28, no. 5, 795-831, 2016.
- [10] D. Sun, Y. Luo, M. Debliquy, and Ch. Zhang, "Graphene-enhanced metal oxide gas sensors at room temperature: a review," *Beilstein journal of nanotechnology* 9, 1, 2832-2844, 2018.
- [11] L. Guo, X. Kou, M. Ding, C. Wang, L. Dong, H. Zhang, Ch. Feng et al, "Reduced graphene oxide/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanofibers for application in gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical* 244, 233-242, 2017.
- [12] Q. Zhang, C. An, S. Fan, S. Shi, R. Zhang, J. Zhang, Q. Li, D. Zhang, X. Hu, and J. Liu, "Flexible gas sensor based on graphene/ethyl cellulose nanocomposite with ultra-low strain response for volatile organic compounds rapid detection," *Nanotechnology* 29, 28, 285501, 2018.
- [13] S. Basu, P. Bhattacharyya, "Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical* 173, 1-21, 2012.
- [14] M. Javaid, A. Haleem, S. Rab, RP. Singh, R. Suman, "Sensors for daily life: A review," *Sensors International*, 100121, 2021.



"Flexible gas sensor based on graphene/ethyl cellulose nanocomposite with ultra-low strain response for volatile organic compounds rapid detection," *Nanotechnology* 29, 28, 285501, 2018.

[30] S. Navazani, A. Shokuhfar, M. Hassanisadi, A. Di Carlo, and N. Shahcheraghi, "Fabrication and characterization of a sensitive, room temperature methane sensor based on SnO<sub>2</sub>@reduced graphene oxide-polyaniline ternary nanohybrid," *Materials Science in Semiconductor Processing* 88, 139-147, 2018.

[31] P. Wang, D. Wang, M. Zhang, Y. Zhu, Y. Xu, X. Ma, and X. Wang, "ZnO nanosheets/graphene oxide nanocomposites for highly effective acetone vapor detection," *Sensors and Actuators B: Chemical* 230, 477-484, 2016.

[32] L. Shao, G. Chen, H. Ye, Y. Wu, Z. Qiao, Y. Zhu, and H. Niu, "Sulfur dioxide adsorbed on graphene and heteroatom-doped graphene: a first-principles study," *The European Physical Journal B* 86, no. 2, 1-5, 2013.

[33] XY. Liu, JM. Zhang, KW. Xu, V. Ji, "Improving SO<sub>2</sub> gas sensing properties of graphene by introducing dopant and defect: a first-principles study," *Applied surface science* 313, 405-410, 2014.

[34] S. Orzechowska, A. Mazurek, R. Świsłocka, and W. Lewandowski, "Electronic nose: Recent developments in gas sensing and molecular mechanisms of graphene detection and other materials," *Materials* 13, 1, 80, 2020.

[35] B. Timmer, W. Olthuis, A. Van Den Berg, "Ammonia sensors and their applications—a review," *Sensors and Actuators B: Chemical* 107, 2, 666-677, 2005.

[22] X. Huang, N. Hu, L. Zhang, L. Wei, H. Wei, Y. Zhang. "The NH<sub>3</sub> sensing properties of gas sensors based on aniline reduced graphene oxide," *Synthetic metals* 185, 25-30, 2013.

[23] DR. Dreyer, S. Park, CW. Bielawski, and RS. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chemical society reviews* 39, 1, 228-240, 2010.

[24] R. Pearce, T. Iakimov, M. Andersson, L. Hultman, AL. Spetz, and R. Yakimova. "Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO<sub>2</sub> detection," *Sensors and Actuators B: Chemical* 155, no. 2, 451-455, 2011.

[25] G. Ko, HY. Kim, J. Ahn, YM. Park, KY. Lee, J. Kim, "Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors," *Current Applied Physics* 10, 4, 1002-1004, 2010.

[26] F. Rasch, V. Postica, F. Schütt, YK. Mishra, AS. Nia, MR. Lohe, X. Feng, R. Adelung, and O. Lupan, "Highly selective and ultra-low power consumption metal oxide based hydrogen gas sensor employing graphene oxide as molecular sieve," *Sensors and Actuators B: Chemical* 320, 128363, 2020.

[27] Z. Bo, M. Yuan, S. Mao, X. Chen, J. Yan, K. Cen, "Decoration of vertical graphene with tin dioxide nanoparticles for highly sensitive room temperature formaldehyde sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical* 256, 1011-1020, 2018.

[28] RC. Rowe, RJ. Roberts, "Interrelationships between the yield stress, tensile fracture strength and Young's modulus of elasticity of films prepared from cellulose ethers and esters," *Journal of materials science letters* 14, 6, 420-421, 1995.

[29] Q. Zhang, C. An, S. Fan, S. Shi, R. Zhang, J. Zhang, Q. Li, D. Zhang, X. Hu, and J. Liu,

sensors based on aniline reduced graphene oxide," *Synthetic metals* 185, 25-30, 2013.

[44] J. Chang, X. Zhang, Z. Wang, C. Li, Q. Hu, J. Gao, and L. Feng. "Polyaniline-Reduced Graphene Oxide Nanosheets for Room Temperature NH<sub>3</sub> Detection", *ACS Applied Nano Materials* 4, no. 5, 5263-5272, 2021.

[45] S.Sibilia, F.Bertocchi, S.Chiodini, F.Cristiano, L.Ferrigno, G.Giovinco, A.Maffucci, "Temperature-dependent electrical resistivity of macroscopic graphene nanoplatelet strips", *Nanotechnology*, 32, 27, 275701, 2021.

[46] X. Huang, N. Hu, L. Zhang, L. Wei, H. Wei, Y. Zhang, "The NH<sub>3</sub> sensing properties of gas sensors based on aniline reduced graphene oxide", *Synthetic metals*, 185, no. 25-30, 2013.

[47] W. C. Shen, P. J. Shih, Y. C. Tsai, C. C. Hsu, C. L. Dai, "Low-concentration ammonia gas sensors manufactured using the CMOS–MEMS technique", *Micromachines*, 11, no. 2, 92, 2020.

[48] X. Huang, N. Hu, R. Gao, Y. Yu, Y. Wang, Z. Yang, Y. Zhang, "Reduced graphene oxide– polyaniline hybrid: preparation, characterization and its applications for ammonia gas sensing", *Journal of Materials Chemistry*, 22, no. 42, 22488-22495, 2012.

[49] X. L. Huang, N. T. Hu, Y. Y. Wang, Y. F. Zhang, "Ammonia gas sensor based on aniline reduced graphene oxide", In *Advanced materials research*, 669, 79-84, 2013.

[50] X. Tang, D. Lahem, J-P. Raskin, P. Gerard, X. Geng, N. Andre, M. Debliquy, "A Fast and Room-Temperature Operation Ammonia Sensor Based on Compound of Graphene with Polypyrrole", *IEEE Sens. J*, 18, 9088–9096, 2018.

[36] P. Veluswamy, S. Sathiyamoorthy, P. Santhoshkumar, G. Karunakaran, Ch.Woo Lee, D. Kuznetsov, J. Kadarkaraitangam, and H. Ikeda, "Sono-synthesis approach of reduced graphene oxide for ammonia vapour detection at room temperature," *Ultrasonics sonochemistry* 48, 555-566, 2018.

[37] WS. Hummers Jr, RE. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *Journal of the american chemical society* 80, 6, 1339-1339, 1958.

[38] E. Massera, V. La Ferrara, M. Miglietta, T. Polichetti, I. Nasti, and G. Di Francia, "Gas sensors based on graphene," *chimica oggi/Chemistry Today* 29, no. 1, 2011.

[39] G. Sundararajan, L.R. Krishna, "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology", *Surface and Coatings Technology*, 167, no. 2-3, 269-277, 2003.

[40] A. Allahbakhsh, F. Sharif, S. Mazinani, MR. Kalaei, "Synthesis and characterization of graphene oxide in suspension and powder forms by chemical exfoliation method," 11-20, 2014.

[41] P. Song, X. Zhang, M. Sun, X. Cui, Y. Lin, "Synthesis of graphene nanosheets via oxalic acid-induced chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Rsc Advances* 2, no. 3, 1168-1173, 2012.

[42] CR. Minitha, VS. Anithaa, V. Subramaniam, and R. Thangavelu Rajendra Kumar, "Impact of oxygen functional groups on reduced graphene oxide-based sensors for ammonia and toluene detection at room temperature," *ACS omega* 3, no. 4, 4105-4112, 2018.

[43] X. Huang, N. Hu, L. Zhang, L. Wei, H. Wei, Y. Zhang, "The NH<sub>3</sub> sensing properties of gas



# Design and Fabrication of Ammonia Nano-sensor by Aniline / Hydrazine Hydrate Reduced Graphene Oxide

G . Kiani<sup>1\*</sup>, A.Karimzad Ghavidel<sup>2</sup>, M.Mahdavinia<sup>1</sup>

1-Department of Nanotechnology Engineering, Faculty of Electrical and Computer Engineering,  
University of Tabriz, Tabriz, Iran

2-Department of Mechanical Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran

**Abstract:** In this research, the graphene-based sensors were designed to recognize the ammoniac gas, and the influence of Hydrazine and Aniline as reducing agents were investigated on the important characteristics of sensor. The synthesized graphene has been assessed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD). The SEM micrographs showed that the reduced graphene sheets are in the shape of agglomerates with irregular geometry, which the changes during reduction process is obtainable. The broad and flat peak was observed in XRD spectrum, confirming the randomize and irregular orientation graphene sheets on each others, and their fully delamination. The evaluation of the both of the graphene-based sensors, reduced by Hydrazine and Aniline indicated that the fabricated sensor by Aniline presents a better performance by maximum relative resistance change (S) of 38% and response time (Rt) of 7.6 min at 5 ppm of ammoniac gas. This study was succeeded to improve the sensitivity of the ammoniac gas detection sensor more than 48% (sensitivity=6.7%/ppm) by utilization of Aniline as reducer for the cocentrations less than 10 ppm, compared to the ideal graphene-based sensor.

**Keywords:** Graphene – Ammonia gas sensor – Graphene oxide – Aniline – Hydrazine hydrate