

رفتار Low-High SnO₂ سنسور پایه گازهای قابل احتراق و هوا در حدود ناحیه استوکیومتری

سهیلا خاقانی کاوکانی

آزمایشگاه کاتالیست و مهندسی واکنشها - گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

عباسعلی خدادادی

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

شمس الدین مهاجرزاده

دانشیار گروه مهندسی برق و کامپیوتر - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

افسانه صدر

مربی گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷/۷/۳۰، تاریخ تصویب ۳۱/۲/۸)

چکیده

در این مقاله اثر نسبت هوا به گازهای قابل احتراق، شبیه گاز اگزوز خودرو های بنزینی، روی عملکرد اکسید فلزی نیمه هادی پایه دی اکسید قلع در دماهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. گازهای قابل احتراق ترکیبات مختلفی از گاز مونوکسید کربن و اتان در هلیم بوده و با هوا مخلوط گردیده است. این بررسیها برای گاز مونوکسید کربن در هوا در محدوده دمایی 300°C - 400°C و برای اتان در هوا در محدوده دمایی بالاتر 400°C - 460°C انجام شد. با تغییر نسبت هوا به گاز قابل احتراق مقاومت سنسور بصورت منحنی های بشکل S تغییر می کند که دارای سه ناحیه مقاومت کم، انتقالی و مقاومت زیاد می باشد. محدوده تغییرات مقاومت انتقالی (از مقاومت کم به زیاد) بسته به دما و نوع گاز از ده تا هزار مرتبه می باشد. همچنین ناحیه انتقالی این منحنی ها، برای ترکیب گاز CO در هوا بالاتر و برای ترکیب گاز C_2H_6 در هوا پائین تر از نسبت استوکیومتری مربوطه اتفاق می افتد. با افزایش دما تغییرات مقاومت شدیدتر می شود. همچنین با قرار دادن یک محفظه احتراق کاتالیستی قبل از سنسور شبیه منحنی S شکل در ناحیه انتقالی زیاد تر شده و این انتقال در حدود نسبت استوکیومتری رخ می دهد.

واژه های کلیدی: سنسور، نیمه هادی، اکسید فلزی، گازهای قابل احتراق، ناحیه انتقالی، مقاومت الکتریکی، محفظه احتراق کاتالیستی، جای خالی اکسیژن

مقدمه

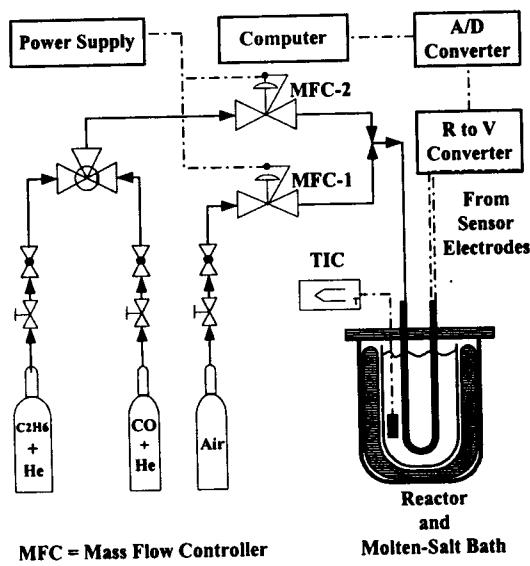
آشکارساز گازهای قابل احتراق ، آلاینده و سمی در محیط بکار می روند. حسگرهای پایه اکسید قلع در واقع نیمه هادیهایی از نوع دهنده می باشند که در دمای بالا تعداد قابل ملاحظه ای الکترون توسط جای خالی اتمهای اکسیژن به شبکه تزریق می گردد. این عمل باعث کاهش مقاومت افزاره در دماهای بالاتر خواهد شد. حضور برخی گازهای احیا کننده مانند مونوکسید کربن در سطح سنسور سبب کاهش بیشتر اکسیژنهای شبکه شده و جای خالی بیشتری به شبکه تزریق می گردد و در نتیجه مقاومت افزاره کاهش پیدا می کند. میزان این کاهش به

اکسیدهای فلزی مثل اکسید آهن (Fe_2O_3) ، اکسید روی (ZnO) و اکسید قلع (SnO_2)، در محیطهای گازی حساسیت زیادی نشان می دهند [۱]. هدایت الکتریکی آنها در هوای معمولی پائین است ولی زمانی که در معرض گازهای احیاء کننده قرار می گیرند بطور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. در ابتدا این پدیده برای آشکار سازی گاز CO بکار می رفت و بعدها بطور وسیعی برای تعیین نشت گاز شهری یا LPG و تعیین گاز های آلاینده و سمی مورد استفاده قرار گرفت [۲]. حسگرهای پایه دی اکسید قلع بعنوان متداول ترین

$$R_s = \frac{R_r \cdot V_s}{3.94 - V_s} \quad (1)$$

که در آن V ولتاژ دو سر سنسور می باشد.

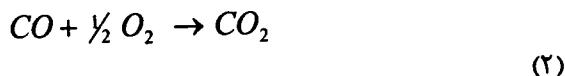
جهت بررسی رفتار سنسور، آنرا در داخل راکتور، روی بستر خرد شیشه، قرار داده و الکترود های پلاتینی آنرا به مدار الکتریکی فوق وصل می کنیم، با تغییر دما و جریان هوا و گاز های قابل احتراق در نواحی استوکیومتری، مقاومت سنسور و در نتیجه ولتاژ (V_s) تغییر می کند که بطور لحظه ای نمایش داده می شود.



شکل ۱: شماتیک سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده برای تست سنسور.

روش های آزمایش

برای هر گاز قابل احتراق، با استفاده از رابطه استوکیومتری سوختن کامل گاز، نسبت وزنی هوا به سوخت (ATF) استوکیومتری بدست می آید. عنوان مثال برای گاز CO داریم:



$$ATF = \frac{\text{AIR}}{\text{CO}} = \frac{0.5(29/0.21)}{1 \times 28} = 2.46 \quad (3)$$

نسبت ATF برای اتان ۱۶/۱۱ می باشد.

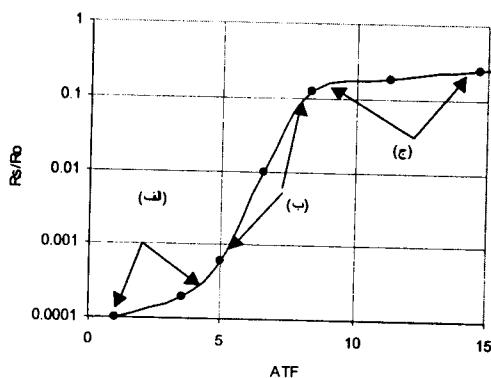
دما، نوع گاز و مواد افزودنی در حسگر بستگی دارد [۸-۳]. حضور فلزاتی مانند P و Pd بعنوان کاتالیست تا حدود زیادی پدیده اکسیداسیون گازهای محیط را تسهیل کرده و در حساسیت حسگر به این گازها تأثیر بسزایی خواهد داشت [۹].

حسگرهای گاز پایه اکسید قلع معمولاً برای آشکار سازی غلظتها کمی از گازهای آلاینده مانند CO بکار می روند. در این مقاله، برای اولین بار، رفتار این حسگرهای در حضور گازی شبیه گاز اگروز خودروهای بنزینی که شامل CO و هیدروکربنها با غلظت های نسبتاً بالا ولی مقدار هوای کم (در حدود نسبت استوکیومتری) می باشد، مورد بررسی قرار گرفته است. در چنین شرایطی، تغییر نسبت هوا به گاز های قابل احتراق در نواحی نسبت استوکیومتری، باعث تغییرات بسیار شدیدی در مقاومت حسگر می گردد. این رفتار که انتقال بالا پایین^۱ نامیده شده، در صنایع خودرو سازی برای تعیین نسبت هوا به سوخت و کنترل آن مورد استفاده قرار می گیرد [۱۰].

سیستم آزمایشگاهی

سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در شکل (۱) نشان داده شده است. این سیستم از بخش های اصلی تزریق گاز، راکتور و پردازش داده ها تشکیل شده است. تزریق جریان کنترل شده ای از گازها با نسبت مشخص، توسط دو عدد کنترل کننده جریان جرمی (MFC) انجام می شود. راکتور به شکل U بوده و قسمت تحتانی آن با خرد شیشه پر شده تا جریان گاز، با عبور از روی آن، به دمای حمام نمک مذاب برسد. دمای حمام با استفاده از یک حلقه بسته کنترل دما شامل ترموکوپل، دستگاه کنترل دما و منبع تغذیه، کنترل می شود. سیستم پردازش داده ها از یک مدار الکتریکی، یک مبدل A/D، کامپیوتر و نرم افزار Peak-Simple II تشکیل شده است. مدار الکتریکی اندازه گیری مقاومت سنسور شامل مقاومت معلوم (R_s) است که قابل تغییر بوده و بطور سری با مقاومت سنسور (R_{S}) در مدار قرار گرفته است. ولتاژ مرجع (V_0) برابر ۳/۹۴ ولت می باشد، در نتیجه:

در ناحیه سوم (ج) مقداری اکسیژن اضافی در مخلوط وجود دارد که مقاومت سنسور را افزایش داده و به مقدار اولیه آن در هوا نزدیک می‌کند. در ناحیه میانی یعنی ناحیه انتقال (ب) تعبیرات مقاومت درنواحی نسبت استوکیومتری رخ می‌دهد و شبیه تغییرات مقاومت بر حسب (ATF) (ATF) بسیار بیشتر از دو ناحیه دیگر می‌باشد.



شکل ۲: نمایش تغییرات منحنی‌های به شکل S گاز CO در دمای ۳۵۰°C (الف) ناحیه پایین (ب) ناحیه انتقالی (ج) ناحیه بالا.

نتایج آزمایشات و بحث

جهت نشان دادن خاصیت نیمه هادی نوع n سنسور SnO_2 ، ابتدا سنسور در معرض مخلوط گاز مونوکسید کربن در هلیم قرار می‌گیرد (شکل ۳). با توجه به عدم حضور اکسیژن مقاومت سنسور به مقداری بسیار کمی افت می‌کند. سپس با تزریق پالسهای هوا در جریان گاز ($\text{CO}+\text{He}$)، مقاومت سنسور افزایش می‌پیدد و پس از مصرف و عبور پالس هوا از روی سنسور دوباره مقاومت افت پیدا می‌کند. جریان هوا تزریق شده به ترتیب $0/1$ ، $0/3$ و $0/5$ میلی لیتر می‌باشد که متناسب با هوا تزریق شده ارتفاع قله ها زیاد شده است. ۱Y همان پاسخ Y2 می‌باشد که بزرگنمایی شده است.

در آزمایش‌های بعدی، ابتدا راکتور تا دمای مشخصی در جریان هوا گرم می‌شود و سپس گاز قابل احتراق (مونوکسید کربن و یا اتان در هلیم) همراه با میزان جریان‌های مختلف هوا از روی سنسور عبور داده می‌شود. با تغییر میزان جریان هوا، نسبت ATF تغییر کرده و باعث تغییر مقاومت الکتریکی سنسور می‌شود.

در این تحقیق گازهای $4/8\%$ مونوکسید کربن در هلیم و $2/1\%$ اتان در هلیم و در مخلوط آن دو با ترکیب $8/0\%$ مونوکسید کربن و $95/99\%$ اتان در هلیم مورد استفاده قرار گرفت. خلوص گازهای مورد استفاده در تهییه مخلوط گازهای فوق، برای مونوکسید کربن $95/99\%$ ، برای اتان $98/99\%$ و برای هلیم $99/99\%$ بود. ترکیب مخلوط گازها توسط دستگاه کروماتوگرافی AGC400 از Carle شرکت تایید گردید.

در شروع آزمایش دمای راکتور (حاوی سنسور) را در جریان هوا بالا برد و در این دما نگه می‌داریم تا پاسخ سنسور (مقاومت R_0) به حالت پایدار برسد. سپس جریان هوا قطع و گاز قابل احتراق (مونوکسید کربن و یا اتان در هلیم) در راکتور از روی سنسور جریان می‌یابد که باعث افت شدیدی در مقاومت سنسور می‌گردد. مقدار این مقاومت سنسور به ترکیب گاز و دما بستگی دارد. زمانی که مقاومت سنسور به حداقل رسید، جریان هوا مرحله به مرحله اضافه می‌شود. در هر مرحله افزایش هوا مقاومت بصورت پله‌ای و متناسب با میزان افزایش هوا بالا می‌رود. افزایش هوا تا رسیدن مقاومت سنسور (R_s) به مقاومت (R_0) اولیه ادامه پیدا می‌کند.

تغییرات نسبت مقاومت سنسور به مقاومت اولیه در هوا (R_s/R_0) بر حسب نسبت هوا به سوخت (ATF) (تصویر منحنی‌های بشکل S) حاصل می‌شود که یک نمونه آن در شکل (۲) نشان داده شده است. این منحنی‌ها از سه ناحیه تشکیل شده‌اند:

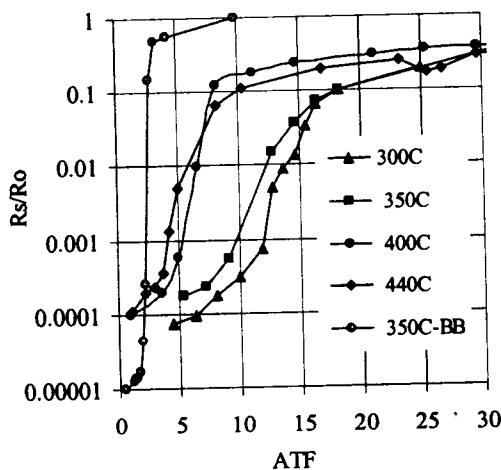
الف- ناحیه پایین^۲: در نسبت هوا به گاز قابل احتراق کم، یعنی غلظت بالای^۳ سوخت

ب- ناحیه انتقالی: در نسبت هوا به گاز قابل احتراق در نواحی نسبت استوکیومتری می‌باشد.

ج- ناحیه بالا^۴: در نسبت هوا به گاز قابل احتراق بالا، یعنی غلظت پایین^۵ سوخت

در ناحیه پایین، مقاومت الکتریکی سنسور بسیار کم است، چون هوا بیکار است که گاز قابل احتراق اضافه می‌شود کمتر از نسبت استوکیومتری بوده و کمبود اکسیژن از سطح و شبکه سنسور تامین می‌شود و با ایجاد فضای خالی اکسیژن هدایت الکتریکی سنسور بالا می‌رود.

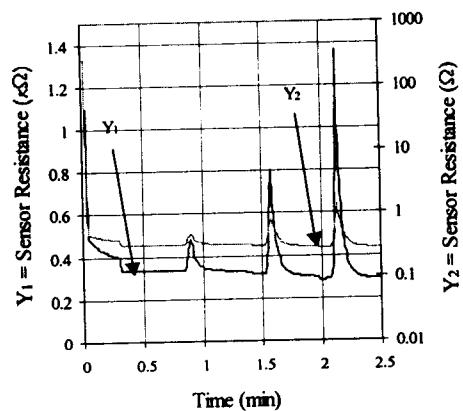
قسمت پایین قرار دارد. جایی که نسبت هوا به CO در نسبت استوکیومتری باشد یعنی در ناحیه انتقال، تغییرات مقاومت از ناحیه پایین ناگهان به ناحیه بالا رسیده و منحنی دارای شیب تندری خواهد بود. تغییرات مقاومت سنسور در این آزمایش در حدود صد هزار برابر می‌باشد. چنانچه از نتایج شکل (۴) مشهود است، در صورتیکه از محفظه احتراق کاتالیستی (BB) استفاده نشود،



شکل ۴: اثر تغییرات نسبت وزنی هوا به CO (ATF) روی مقاومت نسبی (R_s/R_0) سنسور پایه SnO_2 در دمای مختلف و با استفاده از محفظه احتراق کاتالیستی (BB) قبل از سنسور در دمای 350°C .

منحنی‌های بشکل S در سمت راست منحنی BB قرار می‌گیرند یعنی ناحیه انتقال در مقادیر بزرگتر از نسبت استوکیومتری ATF اتفاق می‌افتد. بعلاوه با افزایش دمای سنسور، ناحیه انتقال به نسبت استوکیومتری نزدیک می‌شود. در عین حال، منحنی‌های مربوط به دمای 300°C و 350°C و همچنین دمای 400°C و 440°C بهم نزدیک هستند و فاصله زیادی بین منحنی‌های 350°C تا 400°C می‌باشد. اگر چه علت این پدیده مشخص نیست اما احتمالاً دلیل این رفتار رامی‌توان به تغییر مکانیسم عمل سنسور از دمای 350°C به دمای 400°C ربط داد. در دمای‌های پایین‌تر از 350°C ، عمدها جذب قوی CO اتفاق می‌افتد ولی در دمای بالاتر از 400°C CO جذب ضعیف‌تر داشته و نیز می‌سوزد. سوختن پدیده‌ای است که به دما بستگی شدیدی دارد و لذا سرعت سوختن CO از دمای 350°C

همچنین دما بعنوان یک پارامتر اساسی در تعیین رفتار سنسور مورد بررسی قرار گرفته است. دمای‌های مورد آزمایش 300°C ، 350°C ، 400°C و 440°C درجه سانتی‌گراد بود. در دمای‌های پایین‌تر از 300°C درجه سانتی‌گراد سنسور حساسیت قابل ملاحظه‌ای به CO نشان نمی‌دهد. همچنین در برخی آزمایشات از یک محفظه احتراق کاتالیستی قبل از سنسور استفاده شده است تا گاز‌های قابل احتراق تا حد امکان سوخته و پاسخ سنسور به گاز قابل احتراق یا اکسیژن تنها بدست آید.

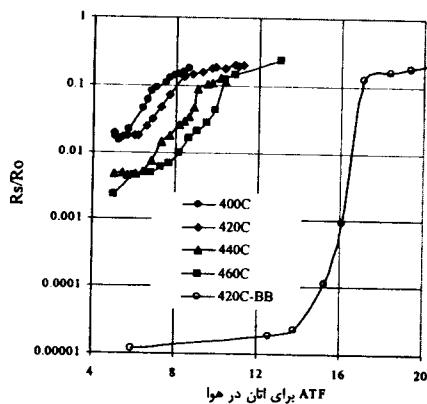


شکل ۳: تزربیق هوا در جریان مخلوط گاز CO در دمای 350°C . جریان هوای تزربیق شده به ترتیب $1/5$ میلی‌لیتر می‌باشد. Y_1 همان پاسخ Y_2 است که بزرگنمایی شده است.

نتایج آزمایشات با گاز مونوکسید کربن در هلیم در شکل (۴) نشان داده شده است. نسبت هوا به CO (ATF) استوکیومتری برای سوختن کامل CO در هوا $2/5$ می‌باشد. زمانی که محفظه احتراق کاتالیستی قبل از سنسور قرار گیرد، مخلوط گاز CO و هوا قبل از رسیدن به سنسور می‌سوزد و آنچه که به سنسور می‌رسد باقیمانده اکسیژن هوا و یا CO به تنهایی خواهد بود. در حالت ATF بالاتر از مقدار استوکیومتری $(2/5)$ باشد، پس از عبور از محفظه احتراق کاتالیستی، باقیمانده گاز فقط هوا می‌باشد و مقاومت سنسور بالا بوده و در منحنی به شکل S در قسمت بالا قرار دارد و در حالت دیگر که ATF کمتر از مقدار استوکیومتری $(2/5)$ باشد، در CO هلیم به سنسور می‌رسد و مقاومت سنسور در میزان حداقل خود می‌باشد. در این حالت منحنی به شکل S

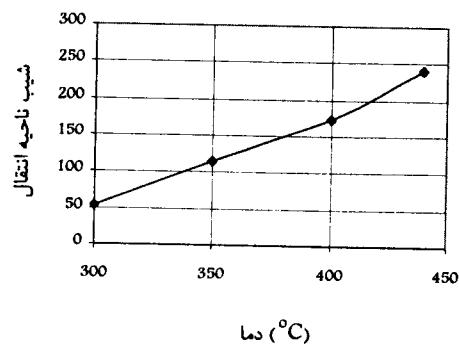
داده شد. دمای مورد آزمایش ۴۰۰ و ۴۲۰ و ۴۴۰ و ۴۶۰°C بود (شکل ۶). در دمای پایین تر از ۴۰۰°C حساسیت سنسور پایین است. در دمای ۴۲۰°C محفظه احتراق کاتالیستی (BB) قبل از سنسور قرار گرفت. نسبت استوکیومتری ATF گاز اتان معادل ۱۶/۱۱ می باشد و زمانی که BB قبل از سنسور قرار گیرد، ATF می باشد و زمانی که BB قبل از سنسور قرار گیرد. ناحیه انتقال در همین حدود می باشد. در مقادیر هوای کمتر از نسبت استوکیومتری، باقیمانده اتان به سنسور می رسد و منجر به کاهش مقاومت الکتریکی آن می شود، در حالیکه در مقادیر هوای بالاتر از نسبت استوکیومتری باقیمانده هوا به سنسور می رسد و مقاومت الکتریکی سنسور مقادیر بالا، نزدیک مقدار اولیه آن در هوا (R_0) را نشان خواهد داد. در حالتیکه نسبت هوا به اتان در حدود نسبت استوکیومتری باشد ناحیه انتقال مشاهده می شود و مقاومت سنسور از ناحیه پایین به ناحیه بالا می رسد در حضور محفظه کاتالیستی تغییرات مقاومت الکتریکی سنسور در حدود صد هزار برابر و ناحیه انتقال دارای تندترین شیب می باشد (شکل ۶).

وقتی سنسور به تنها ی (بدون محفظه احتراق کاتالیستی) استفاده شود، ناحیه انتقال دور از نسبت استوکیومتری قرار می گیرد. ولی برخلاف گاز CO ، ناحیه انتقال در نسبتها می گیرد. کمتر از نسبت استوکیومتری اتفاق می افتد و با افزایش دما به آن نزدیک تر می شود. در این حالت شیب ناحیه انتقال کمتر از حالتیکه محفظه احتراق کاتالیستی قبل از سنسور قرار گیرد، می باشد. همچنین شیب این ناحیه با افزایش دما زیاد می شود.



شکل ۶: اثر تغییرات نسبت وزنی هوا به اتان (ATF) بر مقاومت نسبی سنسور پایه SnO_2 در دمای های مختلف و با استفاده از BB قبل از سنسور در دمای ۴۲۰°C.

تا دمای ۴۰۰°C بصورت قابل توجهی افزایش می یابد. در دمای های بالاتر از ۴۰۰°C احتمالاً پیده های دیگری همچون انتقال جرم عامل کنترل کننده می شود. ATF ناحیه انتقال در منحنی های بشکل S در دمای ۳۰۰ و ۳۵۰°C در حدود ۱۲-۱۵ بوده و در دمای ۴۰۰ و ۴۴۰°C در حدود ۸-۵ می باشد. این در حالی است که ATF ناحیه انتقال، وقتی محفظه کاتالیستی قبل از سنسور قرار گیرد، در حدود مقدار استوکیومتری یعنی ۲/۵ می باشد. همچنین محدوده تغییرات مقاومت در دمای های زیر ۳۵۰°C حدود صد برابر و در دمای ۴۰۰°C حدود هزار برابر و برای منحنی با محفظه احتراق کاتالیستی در حدود صد هزار برابر می باشد.



شکل ۵: تغییرات شیب ناحیه انتقال منحنی های به شکل S گاز CO بر حسب تغییرات دما. همانطور که دیده می شود شیب منحنی ها در دمای بالاتر افزوده می شود..

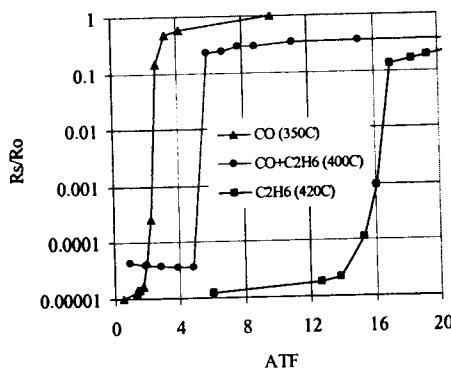
به نظر می رسد با افزایش دما قدرت جذب CO کمتر شده و سرعت واکنش افزایش می یابد، در نتیجه میزان مصرف اکسیژن بیشتر شده و ناحیه انتقال به طرف نسبت ATF استوکیومتری نزدیک تر می شود. همچنین شکل (۴) نشان می دهد که با افزایش دما شیب نواحی انتقال افزایش پیدا می کند و علاوه بر آن محدوده تغییرات مقاومت هم زیادتر می شود. شکل (۵) تغییرات شیب ناحیه انتقال منحنی های به شکل S را بر حسب تغییرات دما نشان می دهد.

بررسی رفتار سنسور پایه SnO_2 در حضور نسبتها مختلط گاز C_2H_6 و هوا

در این آزمایش ها نسبت های مختلف گاز اتان (در هلیم) به هوا در دمای های معین از روی سنسور عبور

شکل (۷) نشان می‌دهد که ناحیه انتقالی منحنی‌های شکل S در کمتر از نسبت استوکیومتری ۵/۴۴ اتفاق می‌افتد.

در شکل (۸) نمودارهای بالا- پایین این سه گاز، C_2H_6 و CO و مخلوط آنها برای وقتی که محفظه احتراق کاتالیستی قبل از سنسور قرار گرفته مقایسه شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود ناحیه انتقالی مخلوط دو گاز بین گازهای تنها قرار گرفته است.



شکل ۸: مقایسه ناحیه انتقالی تغییرات مقاومت نسبی سنسور بر حسب نسبت وزنی هوا به سوخت (ATF) (برای CO ، $CO+C_2H_6$ و مخلوط آنها، با وجود محفظه احتراق کاتالیستی قبل از سنسور).

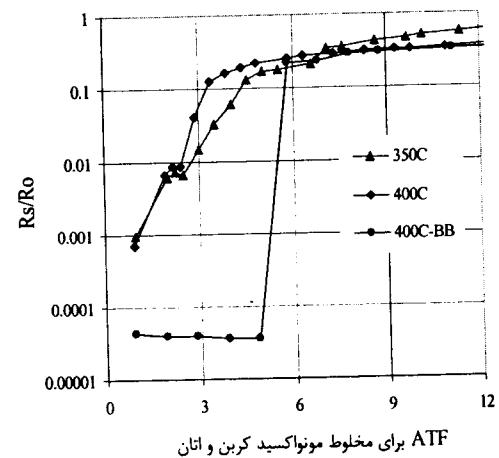
نتیجه‌گیری

با افزایش نسبت هوا به گازهای قابل احتراق (ATF) منواسید کربن، اتان و مخلوط آنها، تغییر مقاومت سنسورهای پایه SnO_2 به صورت منحنی‌های به شکل S، دارای سه ناحیه مقاومت کم، ناحیه انتقالی و ناحیه مقاومت زیاد می‌باشد. ناحیه انتقالی که اهمیت بسیاری در تعیین نسبت هوا به گازهای قابل احتراق دارد بسته به نوع گاز و دمای کار سنسور تغییر می‌کند. برای گاز CO ناحیه انتقالی در مقادیر بیشتر از ATF استوکیومتری ولی برای گاز اتان در مقادیر کمتر از آن اتفاق می‌افتد. با افزایش دمای کار سنسور ناحیه انتقالی به ATF استوکیومتری برای سوختن کامل گازهای قابل احتراق در هوا نزدیک می‌گردد. با قرار دادن یک محفظه احتراق کاتالیستی قبل از سنسور این انتقال در محل استوکیومتری اتفاق می‌افتد.

همانطور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود دو منحنی به شکل S در $400^\circ C$ و $420^\circ C$ دمای ناحیه انتقال بهم نزدیک هستند و محدوده تغییرات مقاومت الکتریکی آنها در حدود ده برابر بوده و ناحیه انتقال در مقادیر $440^\circ C$ بین ۶ الی ۸ قرار می‌گیرد. ولی در دمای بالای $440^\circ C$ محدوده تغییرات مقاومت صد برابر شده و ناحیه انتقال بین نسبت ATF بین ۷ الی ۱۰ قرار می‌گیرد. بنظر می‌رسد مکانیسم عملکرد سنسور در فاصله دمای $420^\circ C$ عوض شده باشد، احتمالاً سوختن اتان در دمای بالاتر از $420^\circ C$ انجام می‌شود.

رفتار سنسور پایه SnO_2 در حضور نسبتها م مختلف دو گاز CO و C_2H_6 در هلیم و هوا

در این آزمایش ها مخلوط گازهای CO و گاز C_2H_6 در هلیم استفاده شد که نسبت هوا به سوخت (ATF) استوکیومتری آن $5/44$ می‌باشد.. آزمایش ها در دمای $350^\circ C$ و $400^\circ C$ و یک آزمایش نیز با قرار دادن محفظه احتراق کاتالیستی قبل از سنسور در دمای $400^\circ C$ انجام گردید. اثر تغییر دمای روی مقاومت الکتریکی سنسور پایه SnO_2 در شکل (۷) نشان داده شده است.



شکل ۷: اثر تغییر نسبت وزنی هوا به مخلوط $3/26$ در صد مونواکسید کربن و $85/10$ در صد اتان در هلیم بر مقاومت سنسور پایه SnO_2 در دمای های مختلف و با استفاده از محفظه احتراق کاتالیستی (BB) قبل از سنسور در دمای $400^\circ C$.

مراجع

- 1 - Simone, D. O., Kennelly, T., Brungard, N. L. and Farrauto, R. J. (1991). "Reversible poisoning of palladium catalysts for methane oxidation." *Appl. Catal.*, Vol. 70, PP. 87- 100.
- 2 - Yamazoe, N., Kurokawa, Y. and Seiyama, T. (1983). *Proc. Intern. Mtg. Chem. Sensors*, PP. 35.
- 3 - Wada, K. and Egashira, M. (2000). "Hydrogen sensing properties of SnO₂ subjected to surface chemical modification with ethoxysilanes." *Sensors ans Actuators B* 62, PP. 211-219.
- 4 - Dieguez, A. et. al. (2000). "Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcined SnO₂ sol-gel nanocrystals." *Sensors ans Actuators B*, Vol. 68, PP. 94 -99.
- 5 - Takada, T., Fukunaga, T. and Maekawa, T. (2000). "New method for gas identification using a single semiconductor sensor." *Sensors ans Actuators B* 66, PP. 22-24.
- 6 - Barsan, N., Stetter, J. R., Findlay, M. and Gopel, W. (2000). "High performance gas sensing of CO: comparative tests for (SnO₂-based) semiconducting and for electrochemical sensors." *Sensors ans Actuators B* 66, PP. 31-33.
- 7 - Pan, Q. et. al. (2000). "Gas-sensitive properties of nanometer-sized SnO₂." *Sensors ans Actuators B* 66, PP. 237-239.
- 8 - Xiaohua Zhou et. al. (1997). "Tin oxide – based methane gas sensor promoted by alumina – supported pd catalyst." *Sensors and Actuators B* 45, PP. 271- 277.
- 9 - Vlachos, D. S., et. al. (1997). "Charcterisation of the Catalyst – semiconductor interaction mechanism in metal – Oxide gas." *Sensors and Actuators B* 44, PP. 458- 461.
- 10 - خاقانی کاوکانی، س. "بررسی اثر نسبت اکسیژن در گازهای قابل سوختن بر روی عملکرد نیمه هادیهای پایه دی اکسید قلع." تز کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم و فنون مازندران.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 – Transition Low-High
- 2 – Low
- 3 – Rich
- 4 – High
- 5 – Lean
- 6 - Transition