مطالعه نظری نانوحسگر Zn-GS برای شناسایی H_2S

رحمانی، صادق ؛ محمدی منش، ابراهیم
دانشکده علوم دانشگاه ملایر ، کیلومتر ۵ جاده اراک ، ملایر ، همدان

چکیده

در این مقاله، شناسایی گاز سولفید هیدروژن با استفاده از نانوساختار صفحات گرافن آلاییده به روی مطالعه شد. در این مجموعه از محاسبات مکانیسم جذب، ساختار الکترونی، چگالی حالت های انرژی و فرآیند انتقال بار برای پیکربندی های مختلف حاصل از جذب سولفید هیدروژن بر نانوساختار روی- گرافن مطالعه شد. همه محاسبات با استفاده از نظریه تابعی چگالی و روش DFT-GGA انجام شد. نتایج نشان می دهد که نانوساختار روی – گرافن قابلیت استفاده برای شناسایی گاز دارد. این ساختار می‌تواند به عنوان یک نانوحسگر برای شناسایی این گاز استفاده شود.

A theoretical study of Zn-GS nanosensor to detect H_2S

Rahmani, Sadegh; Mohammadi-Manesh, Ebrahim

Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University , Malayer,

Abstract

In this paper, the identification of H_2S was studied using zinc decorated on graphene sheets (Zn-GS) nanostructure. In this set of calculations, adsorption mechanism, electron structures, density of energy states, and charge transfer processes were studied for different configurations resulting from the adsorption of H2S on the Zn-GS nanostructure. All calculations were done based on density functional theory (DFT) using DFT-GGA method. The results indicated that the Zn-GS nanostructure is useful in the identification. It can be used as a nanosensor for the identification of this gas.

PACS No. 71, 10

مقدمه

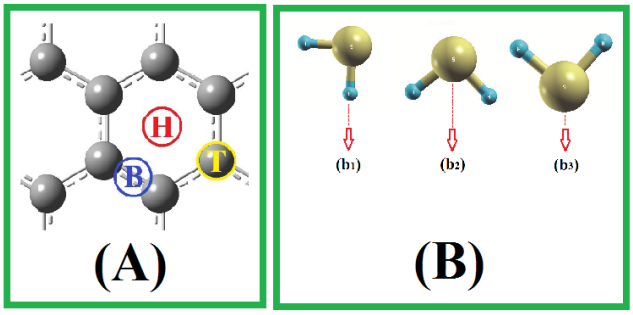
سرعت و دقت در شناسایی مقادیر کم از گازهای خطرناک مانند سولفید هیدروژن (H_2S) از اهمیت بالایی برخوردار است. شناسایی این گازها می‌تواند به سلامتی جامعه انسانی و حفظ محیط زیست کمک شایان توجهی نماید و همچنین در فرآیندهای صنعتی کاربرد خواهد داشت. H_2S از جمله گازهای خطرناکی است که استنشاق آن در حدود ppm ۳۰۰ در مدت ۳۰ دقیقه منجر به مرگ انسان می‌شود[۱]. در سال‌های اخیر برهم کنش H_2S با نیمه رساناها و سطوح فلزی مورد مطالعه قرار گرفته است و این مطالعات منجر به کاربرد این ترکیبات به عنوان نانو حسگرهایی برای شناسایی این گاز شده است[۲]. از جمله مشکلات کاربرد نانو مواد در حسگرها و برای ذخیره سازی انرژی، برهم‌کنش ضعیف و کم اثر نوع خالص نانو مواد از جمله گرافن خالص با آلاینده ها می باشد. از این رو تلاش می شود، با افزودن ناخالصی به گرافن و یا جذب نانو مواد مختلف بر این ساختار، قدرت جذب ترکیبات مختلف بر آن افزایش یابد.

ما در این مقاله، به منظور توسعه شناخت نانو حسگر گرافن- روی (Zn-GS)، ساختار این سیستم برای حالت‌های ممکن با استفاده از نظریه تابعی چگالی شبیه‌سازی کردیم و جذب گاز سولفید هیدروژن (H_2S) را بر آن مورد مطالعه قرار دادیم. مکانیسم جذب، تغییرات ساختار الکترونی، تغییرات چگالی حالت‌های انرژی، فرآیندهای انتقال بار نانوحسگر قبل و بعد از جذب گاز H_2S از جمله خواص مورد مطالعه در مقاله است.

شبیه‌سازی و محاسبات

در این مجموعه محاسبات، هندسه اتمی و ساختار الکترونی بر اساس نظریه تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از بسط تابع موج

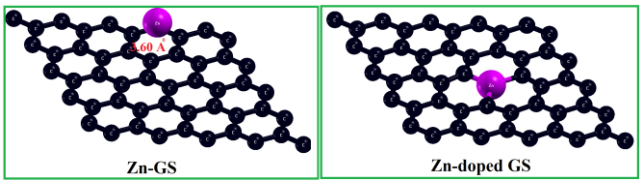
تخت شبیه سازی شد. محاسبات با استفاده از بسته نرم افزاری QUANTUM ESPRESSO انجام گرفت[۳]. بررسی ساختار، انرژی تبادلی- همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته GGA با تابعی PBE محاسبه و استفاده شده است. سیستم مورد مطالعه، ابریاخته گرافنی با ۵۰ اتم کربن و فاصله بین صفحات گرافن ۲۱ آنگستروم انتخاب شد. برای بهینه‌سازی پیکربندی‌ها، انرژی جنبشی قطع بسط امواج تخت تابع موج ۴۵ ریدبرگ و چگالی بار ۳۲۰ ریدبرگ انتخاب شد. پس از تشکیل ساختار و بهینه کردن پارامترهای مختلف آن، انرژی جذب، چگالی حالت‌های انرژی، چگالی اوربیتال های اتمی، انتقال بار و هیبریداسیون اوربیتال ها برای پیکربندی های مختلف محاسبه شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، یک وضعیت برای نزدیک شدن اتم روی و در سه موقعیت مختلف که به موقعیت های بالای اتم کربن(T)، عمود منصف پیوند کربن- کربن(B) و مرکز شش وجهی(H) ساختار گرافن نزدیک شده است. این سه پیکربندی برای جذب اتم روی بر گرافن (Zn-GS) و یک پیکربندی هم حاصل جایگزین کردن اتم روی به جای یک اتم کربن در گرافن (Zn-doped GS) مورد مطالعه قرار گرفته شده است. سپس گاز H_2S در سه وضعیت، همانطور که در شکل ۱-B می بینید، با سمتگیری اتم هیدروژن (b_1) و به صورت متقارن با سمتگیری اتم‌های هیدروژن (b_2) و اتم گوگرد (b_3) به ساختارها نزدیک و بهینه ترین حالت ها بررسی شد.



شکل ۱: (A)موقعیت های مختلف جذب اتم بر گرافن. (B)پیکربندی های مختلف جذب گاز H_2S برساختارها

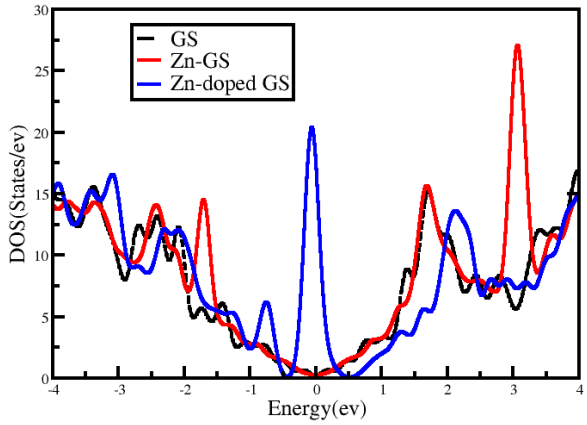
نتایج وبحث

بر اساس نتایج حاصل از محاسبات، انرژی جذب سطحی برای نزدیک شدن اتم روی در موقعیت بالای اتم کربن، موقعیت وسط پیوند کربن- کربن و در موقعیت مرکز شش وجهی محاسبه گردید که در آن بهینه ترین حالت مربوط به نزدیک شدن اتم روی بر عمودمنصف پیوند کربن-کربن با انرژی جذب ۰/۰۲- الکترون ولت می باشد. بهینه ترین ساختارهای Zn-GS و Zn-doped GS در شکل ۲ نمایش داده شده است.



شکل۲ : بهینه ترین پیکربندی های ساختارهای Zn-GS و Zn-doped GS

چگالی حالت های انرژی، برای ساختارهای بهینه محاسبه و نمودار آن در شکل ۳ رسم شده است. تغییر در چگالی حالت های انرژی سیستم بعد از جذب، حکایت از جذب مناسب اتم روی جایگزین اتم کربن دارد. نتایج چگالی بار برای جذب روی بر صفحه گرافن تغییرات چشمگیری را نشان نمی دهد. نتایج با توجه به میزان انرژی جذب نیز موید این نکته است که انتظار جذب ضعیف اتم روی بر صفحه گرافن را داریم و به همین علت نیز تغییر در چگالی بار نزدیک به سطح فرمی در مقایسه با گرافن خالص محسوس نیست.



شکل ۳: چگالی الکترونی GS، Zn-GS و Zn-doped GS

نتایج حاصل از تغییر جمعیت بار در گرافن قبل و بعد از جذب روی نیز حکایت از انتقال بار به صفحه گرافن دارد. بر اساس محاسبات انجام شده با جذب روی و روی جایگزین شده به جای

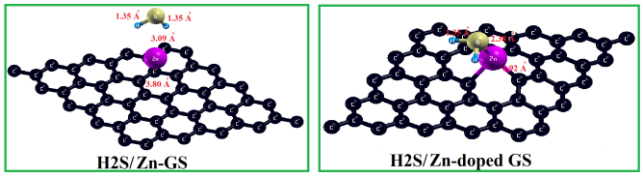
اتم کربن بر گرافن به ترتیب باری معادل ۰/۰۱ الکترون و ۱/۵۳ الکترون از روی به گرافن منتقل شده است .

در ادامه جذب گاز H_2S بر ساختارها مورد برسی قرار گرفت. به منظور بررسی بیشتر، در ابتدا به بررسی مکانیسم جذب سولفید هیدروژن بر گرافن خالص پرداخته شده است. بر اساس این مجموعه محاسبات انرژی جذب H_2S بر گرافن خالص ۰/۰۲۳- الکترون ولت محاسبه شد که با نتایج مطالعات گزارش شده تطابق دارد [۴]. بر اساس این مطالعات، سولفید هیدروژن جذب فیزیکی ضعیفی بر صفحه گرافن خالص دارد و این نشان دهنده قابلیت کم گرافن خالص برای شناسایی گاز H_2S است. همچنین حالت های مختلف گاز H_2S که در شکل ۱ نمایش داده شد، را بر بهینه ترین ساختارهای Zn-GS و Zn-doped GS مورد بررسی قرار دادیم. نتایج نشان دهنده این است که جذب روی جایگزین شده به جای کربن منجر به افزایش قابلیت نانوساختار Zn-doped GS برای شناسایی گاز H_2S می‌شود. انرژی جذب حالت های مختلف جذب گاز H_2S بر نانو ساختارها درجدول ۱ نمایش داده شده است.

جدول ۱: انرژی جذب پیکربندی های مختلف حاصل از جذب پیکربندی های مختلف H_2S بر Zn-GS و Zn-doped GS

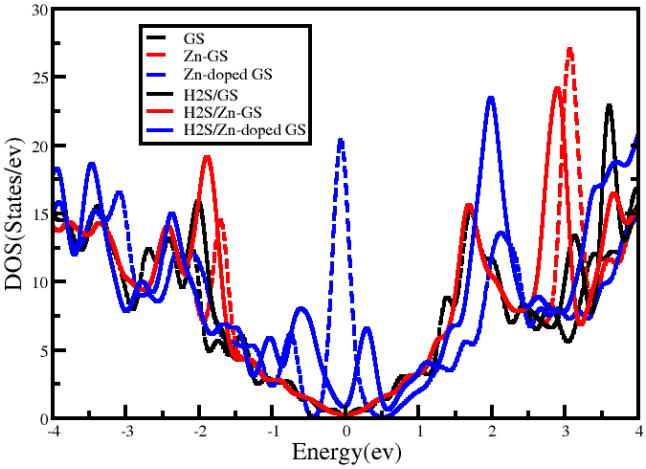
پیکربندی	انرژی جذب سطحی (الکترون ولت)	پیکربندی	انرژی جذب سطحی (الکترون ولت)
b_1/Zn-doped GS	-۲/۶۷۶	**b_1/Zn-GS**	-۰/۰۲۴
b_2/Zn-doped GS	-۲/۶۸۵	**b_2/Zn-GS**	+
b_3/Zn-doped GS	-۳/۳۵۸	**b_3/Zn-GS**	-۰/۰۱۶

همانطور که مشاهده می شود انرژی جذب سولفید هیدروژن بر Zn-GS در بهینه ترین حالت برابر ۰/۰۲۴- الکترون ولت محاسبه شد که جذب بسیار ضعیفی را نشان می دهد اما جذب سولفید هیدروژن بر Zn-doped GS در بهینه ترین حالت برابر ۳/۳۵۸- الکترون ولت محاسبه شد که نشان از افزایش قدرت جذب گرافن با ناخالصی روی دارد. ساختارهای بهینه حاصل و طول پیوندهای تشکیل شده پس از جذب H_2S در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده این است که با افزودن ناخالصی به صفحه گرافن انرژی جذب در مقایسه با گرافن خالص بیش از ۱۶۸ برابر شده که این منجر به افزایش قابلیت ترکیب حاصل برای شناسایی گاز H_2S می‌شود.



شکل۴ : جذب H_2S بر Zn-GS و Zn-doped GS

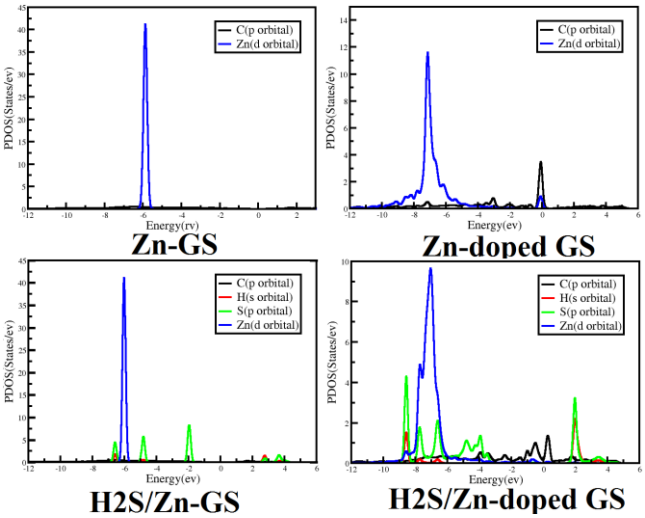
برای بررسی بیشتر چگالی حالت های انرژی، پس از جذب H_2S بر ساختارهای Zn-GS و Zn-doped GS محاسبه و نمودار آن در شکل ۵ رسم شده است. تغییر در چگالی حالت های انرژی سیستم بعد از جذب، حکایت از جذب قوی سولفید هیدروژن بر Zn-doped GS دارد. جمعیت بار پس از جذب H_2S بر Zn-GS و Zn-doped GS نیز محاسبه شد. نتایج نشان داد که با جذب سولفید هیدروژن بر Zn-GS باری معادل ۰/۰۱۶ الکترون از Zn-GS به H_2S منتقل می شود. این فرایند انتقال بار برای جذب سولفید هیدروژن بر Zn-doped GS برعکس شده و باری معادل ۰/۱۴۵ الکترون از H_2S به Zn-doped GS منتقل می‌شود که این نتایج می‌تواند نشانه خوبی برای تغییر در رسانندگی ساختار بعد از جذب نیز باشد که پس از مطالعه تغییر در رسانندگی الکتریکی ساختار می توان با دقت بیشتری درباره آن اظهار نظر کرد.



شکل ۳: چگالی الکترونی GS، Zn-GS و Zn-doped GS قبل و بعد از جذب H_2S

همپوشانی اوربیتالهای الکترونی اتم‌های پیوندی که در شکل ۶ نمایش داده شده است نیز تاییدی بر پیوند قوی سولفید هیدروژن ساختار Zn-doped GS است. زیرا اوربیتال‌های اتم‌های سولفید

هیدروژن (گوگرد و هیدروژن) همپوشانی خوبی با اوربیتال اتم روی از خود نشان می‌دهد.و خود نشان دهنده قابلیت بالای این ترکیب برای شناسایی گاز سولفید هیدروژن دارد.



شکل۶ : همپوشانی اوربیتال اتم های پیوندی Zn-GS و Zn-doped GS قبل و بعد از جذب گاز H_2S

به این ترتیب با جذب روی بر گرافن، قابلیت این ترکیب برای شناسایی سولفید هیدروژن در مقایسه با گرافن خالص افزایش چشمگیری می‌یابد و قویترین جذب وقتی اتفاق می افتد که اتم روی به عنوان ناخالصی به صفحه گرافن اضافه شود. لازم به ذکر است مطالعه تغییرات رسانندگی الکتریکی پیکربندی های مختلف در دمای اتاق قبل و بعد از جذب گاز سولفید هیدروژن به تحلیل نتایج بدست آمده برای استفاده از این ساختارها بعنوان نانوسنسورهای شناسایی گاز کمک بیشتری خواهد کرد.

نتیجه گیری

در این مقاله ساختار الکترونی و پیکربندی های مختلف گرافن آلاییده شده توسط روی مطالعه شد. پس از بهینه سازی ساختارهای بلوری ترکیبات حاصل، انرژی جذب، چگالی حالت های انرژی، انتقال بار و همپوشانی اوربیتال های الکترونی محاسبه و نتایج تجزیه و تحلیل شدند. نتایج حاصل نشان داد روی جایگزین شده در ساختار گرافن (Zn-doped GS) گزینه مناسبی برای شناسایی سولفید هیدروژن می باشد. انرژی جذب H_2S بر Zn-doped GS برابر ۳/۳۵۸- الکترون ولت محاسبه شد که حکایت از جذب شیمیایی سولفید هیدروژن بر ساختار دارد و ساختار Zn-GS نیز با انرژی جذب ۰/۰۲۴- الکترون ولت جذب فیزیکی سولفید هیدروژن را رقم می زند. این نتایج توسط محاسبات تغییرات چگالی حالت‌های انرژی، اوربیتال‌های الکترونی، طول پیوند و فرآیندهای انتقال بار نیز تایید شد. بر این اساس می توان این ساختار را بعنوان نانوحسگر برای شناسایی سولفید هیدروژن بکار گرفت. نتایج دقیق تر مستلزم مطالعات بیشتر در خصوص عکس العمل این ساختارها برای جذب دیگر گازهای موجود در جو می باشد تا بتوان از آن برای حذف گازهای آلاینده جوی استفاده نمود.

مرجع‌ها

[۱] P. Cosoli, M. Ferrone, S. Pricl and M. Fermeglia; “Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part I. GCMC molecular simulations”; Chemical Engineering Journal 145, No. 1 (2008) 86-92.

[۲] S. Mubeen, T. Zhang, N. Chartuprayoon, Y. Rheem, A. Mulchandani, N. V. Myung and M. A. Deshusses; “Sensitive Detection of H2S Using Gold Nanoparticle Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes”; Analytical Chemistry 82, No. 1 (2010) 250-257.

[۳] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, and et al; “Quantum espresso”; Condensed Matter 21, No. 39 (2009) 395502-395521.

[4] E. Mohammadi-Manesh, M. Vaezzadeh and M. Saeidi; “Cu-, and CuO- decorated graphene as a nanosensor for H2S detection at room temperature”; Surface Science 636, (2015) 36–41.