بهبود خواص حسگری گرافن به گاز H_2S توسط اکسیژن افزوده: مطالعه اصل اولیه

یاسر بالطف[۱]، سعید دعوت‌الحق[۲] و رزا صفایی[۳]

[۱] بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران ، yaser.balotf@yahoo.com

[۲] بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران ، davatolhagh@susc.ac.ir

[۳] دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران ، safaiee@shirazu.ac.ir

چکیده

در این مقاله به بررسی اثر اتمهای اکسیژن به جای مانده در سنتز گرافن، بر روی خواص حسگری گرافن نسبت به گاز سولفید هیدروژن H_2S می‌پردازیم. بر اساس نتایج بدست آمده، چگالی حالت‌ها برای گرافن خالص به همراه گاز H_2S هیچ گونه رفتار فلزی و یا تغییر محسوسی در ساختار الکترونی گرافن پیش بینی نمی‌کند. در نتیجه نمی‌توان گرافن خالص را یک حسگر برای گاز H_2S در نظر گرفت. این در حالی است که وجود اتم اکسیژن بر روی گرافن، موجب افزایش انرژی جذب مولکول H_2S بر روی آن می‌شود. همچنین در انرژی فرمی، چگالی حالات الکترونی گرافن با اکسیژن افزوده بر خلاف گرافن خالص در اثر جذب مولکول گاز H_2S افزایش می یابد. این امر نشان دهنده تغییرهدایت الکتریکی این ساختار و امکان استفاده ازآن به عنوان حسگر گاز H_2S است.

کلید واژه- اکسیژن افزوده، حسگرسولفید هیدروژن، گرافن، نظریه تابعی چگالی

۱-مقدمه

گاز سمی و خطرناک سولفید هیدروژن H_2S به عنوان آلاینده بسیار خطرناک در فرآیند تولید، پردازش و پالایش سوخت‌های فسیلی به حساب می‌آید که آثار مخربی روی کاتالیزورهای صنعتی دارد. همچنین این گاز یکی از عوامل بارش باران‌های اسیدی به شمار می‌آید [۱]. از جمله منابع تولید این گاز سمی می‌توان به عملیات حفاری در لایه‌های مختلف زمین جهت اکتشاف نفت و گاز اشاره کرد. استنشاق این گاز بسته به غلظت و مدت زمان قرار گرفتن در معرض آن می‌تواند منجر به مرگ نیز شود. یکی از راههای مقابله با این خطرهای احتمالی، ساخت و قرار دادن حسگرها در مکان‌هایی است که در آنجا احتمال وجود گازهای سمی می‌باشد. بنابراین، تلاش برای ساخت حسگرهای با سرعت عمل بالا و نیز از نظر اقتصادی مقرون به صرفه یکی از فعالیت‌هایی است که در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۲].

بلور دو بعدی گرافن که از کشف آن زمان زیادی نمی‌گذرد یکی از حسگرهایی است که مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. کشف مواد جدید با خواص متفاوت همیشه ما را ملزم به اجرای برنامه‌های جدید جهت کاربردی‌تر کردن آنها می‌کند. از زمان کشف گرافن در سال۲۰۰۴ [۳] تا کنون، هر روزه راههای جدیدتری برای بهره‌برداری و به کارگیری از آن معرفی می‌گردد. این ماده دو بعدی و با ارزش در مدت زمان کم موضوع بسیاری از فعالیت های تجربی و نیز بسیاری تحقیقات نظری گشته است. خواص منحصر به فرد مکانیکی [۴]، الکتریکی [۵] و خواص فیزیکی [۶] گرافن، دلیل اصلی قابلیت استفاده از آن در فناوری نوری [۷]، الکترونیک [۵] و ساخت نانو حسگرها [۸و۹] شده است. در گرافن هر اتم کربن تنها سه همسایه نزدیک دارد و در نتیجه تنها سه پیوند یگانه کوالانسی (sp^2) تشکیل می‌دهد، در نتیجه اتم کربن یکی از ظرفیت‌های خود را مصرف نمی‌کند [۱۰]. این ظرفیت خالی که در واقع یک الکترون P_z است، می تواند به صورت خارج از صفحه گرافن با دیگر اتم‌ها تشکیل پیوند دهد که این خود نوید بخش توانایی جذب بالا در گرافن می‌باشد. از آنجایی که جذب گازها روی صفحه گرافن از نوع فیزیکی است و هیچ گونه تغییر شیمیایی را در صفحه ایجاد نمی‌کنند، این امکان را به ما می‌دهد که حسگر را چندین بار مورد استفاده قرار دهیم که از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است. ولی برای استفاده از حسگرهای ساخته شده از گرافن باید یک نکته مهم در نظر گرفته شود؛ اینکه در ساخت گرافن از طریق اکسیژن

زدایی از اکسید گرافن، نمی‌توان به صورت کامل تمامی اتم‌های اکسیژن موجود در سطح گرافن را حذف کرد و درصدی از اتم-های اکسیژن همچنان بر روی سطح باقی می‌مانند، بنابراین نمی‌توانیم از تأثیر اتم‌های اکسیژن چسبیده به سطح گرافن بر روی خواص حسگری گرافن چشم پوشی کنیم. با توجه به اهمیت زیاد این موضوع در مورد خواص حسگری گرافن ما سعی کردیم تا تمامی اثرات این ناخالصی را بر روی خواص گرافن مورد تحقیق قرار دهیم. نتایج این بررسی نشان می دهد که وجود اکسیژن نقش بسزایی در بهبود خواص حسگری گرافن به گاز H_2S بازی می کند.

۲ـ روش محاسبات

نظریه‌ی تابعی چگالی[۱] (DFT) نظریه‌ای در چارچوب مکانیک کوانتومی برای بررسی ساختار الکترونی مواد در سیستم-های بس ذره‌ای است. در این مقاله بر اساس نظریه‌ی تابعی چگالی به روش شبه پتانسیل و نیز به کارگیری تقریب چگالی موضعی[۲] (LDA) در قالب نرم‌افزار شبیه سازی کوانتوم اسپرسو[۳] به مطالعه جذب سولفید هیدروژن H_2S بر روی سطح گرافن می پردازیم. ابر یاخته گرافن در نظر گرفته شده شامل ۳۲ اتم کربن (۴×۴) است و تعداد نقاط k برای انتگرال‌گیری‌های منطقه اول بریلوئن ۱×۱۸×۱۸ در نظر گرفته شده است. پس از انجام مراحل بهینه‌سازی پارامترها، انرژی قطع برای انجام محاسبات ۵۰Ry در نظر گرفته شد. در تمام مراحل شبیه سازی موقعیت‌های اتمی واهلش یافته‌اند تا حداکثر نیروی وارد بر هر اتم Ry/Bohr ۰/۰۰۱ شود.

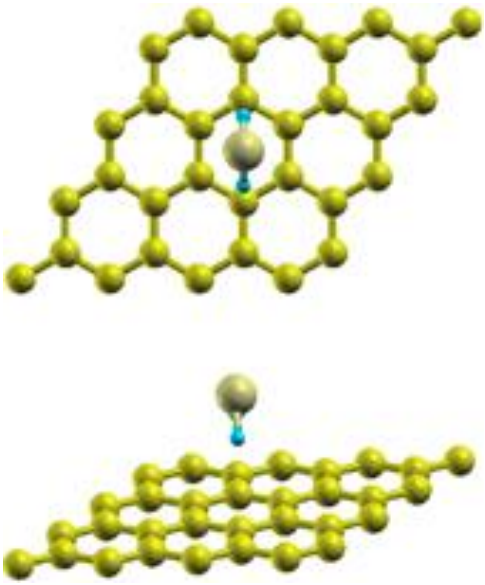
۳ـ نتایج

جذب سولفید هیدروژن بر روی گرافن خالص

در شکل۱ ساختار واهلیده قرار گیری مولکول H_2S روی صفحه گرافن نشان داده شده است. انرژی جذب، E_{ads}، مولکول گاز H_2S روی گرافن خالص توسط رابطه:

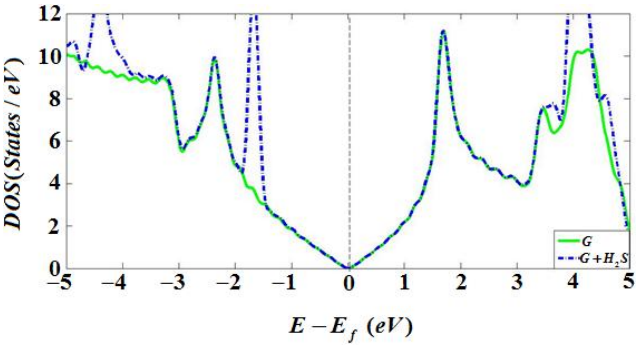
$$E_{ads} = E_{tot}(G) + E_{tot}(H_2S) - E_{tot}(G + H_2S) \qquad (۱)$$

تعریف می‌شود که در آن $E_{tot}(H_2S)$، $E_{tot}(G)$ و $E_{tot}(G+H_2S)$ به ترتیب انرژی کل مولکول گاز H_2S در حالت منزوی، انرژی کل گرافن خالص و انرژی کل گرافن با وجود مولکول گاز H_2S بر روی آن است. نتیجه محاسبات انجام شده نشان می دهد که انرژی جذب بدست آمده از معادله (۱) ۱۱۲ meV است. همچنین فاصله تعادلی اتم S در گاز H_2S از صفحه گرافن ۳/۵۸ $\AA$ است. با توجه به انرژی جذب و فاصله تعادلی بدست آمده در می یابیم که جذب این گاز روی سطح گرافن از نوع جذب فیزیکی است.



شکل۱: نحوه قرارگیری گاز H_2S روی گرافن

در شکل۲ نمودار چگالی حالات برای جذب مولکول گاز H_2S بر روی صفحه گرافن رسم شده است. همانگونه که مشاهده می شود، جذب گاز H_2S هیچ گونه تغییری در خصوصیات الکترونیکی و رسانندگی گرافن ایجاد نکرده زیرا چگالی حالات در انرژی فرمی قبل و بعد از جذب گاز یکسان است. لذا گرافن خالص نمی‌تواند حسگر خوبی برای گاز H_2S باشد.



شکل۲: چگالی حالات مربوط به گاز H_2S بر روی گرافن

---

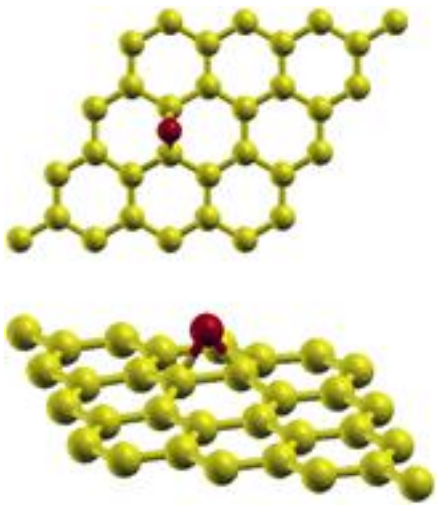
[۱] Density Functional Theory
[۲] Local Density Approximation
[۳] Quantum Espresso

جذب اتم اکسیژن

ساختار واهلیده اتم اکسیژن بر روی گرافن خالص در شکل ۳، نشان داده شده است. فاصله تعادلی اکسیژن از صفحه گرافن (وسط پیوند کربن-کربن و اتم اکسیژن بالای آن) ۱/۴۵ $\AA$ می-باشد. انرژی جذب نیز از رابطه زیر بدست می آید:

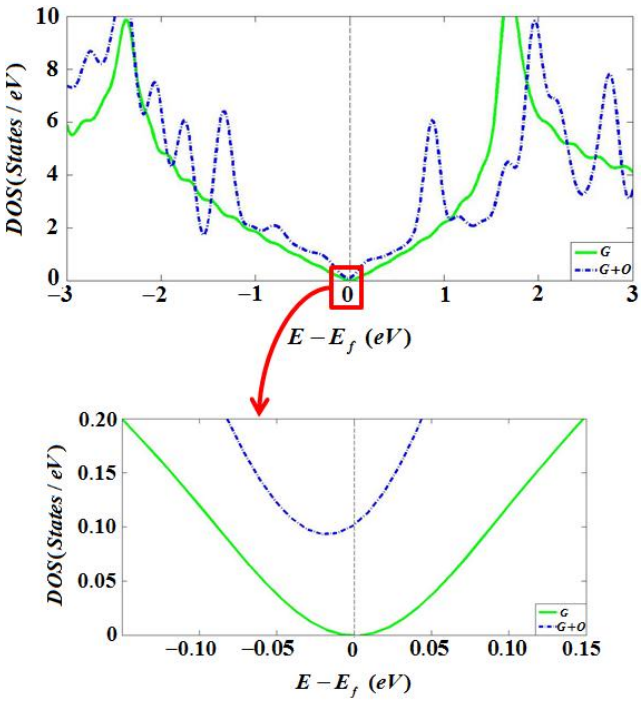
$$E_{ads} = E_{tot}(G) + E_{tot}(O) - E_{tot}(G+O) \qquad (۲)$$

که در آن $E_{tot}(O)$، $E_{tot}(G)$ و $E_{tot}(G+O)$ به ترتیب انرژی کل اتم O در حالت منزوی، انرژی کل گرافن خالص و انرژی کل گرافن با وجود اتم اکسیژن افزوده است. با مشاهده انرژی جذب بالا (۳/۵۷ الکترون ولت) و نیز فاصله کم میان اتم اکسیژن و صفحه گرافن، می‌توان نتیجه گرفت که میان اتم‌های کربن در صفحه گرافن و اتم اکسیژن پیوند شیمیایی برقرار شده است، به این ترتیب که بین اتم اکسیژن دو ظرفیتی والکترون P_z دو اتم کربن مجاور پیوند کووالانسی تشکیل می‌گردد. بنابراین وجود اتم اکسیژن می تواند باعث تغییر خواص الکترونی گرافن شود.



شکل۳: جذب شیمیایی اکسیژن به حالت پل میان دو اتم کربن مجاور

با توجه به شکل۴ که در آن نمودار چگالی حالتها قبل و بعد از جذب اکسیژن رسم شده است، مشاهده می شود که وجود اکسیژن، خصوصیات الکترونی گرافن را تغییر می دهد و گرافن را از نیم رسانای با گاف صفر تبدیل به رسانا می کند.



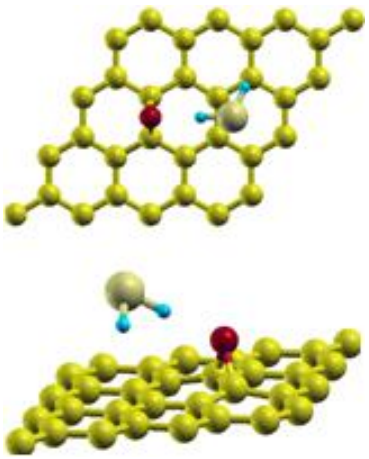
شکل۴: چگالی حالات مربوط به جذب مولکول اتم اکسیژن بر روی صفحه گرافن

جذب مولکول H_2S

ساختار واهلیده گاز سولفید هیدروژن بر روی صفحه گرافن با وجود اتم اکسیژن افزوده در شکل۵ نشان داده شده است. فاصله تعادلی گاز (اتم S) تا صفحه گرافن همراه با اتم اکسیژن ۳/۱۷ $\AA$ است که کمتر از فاصله مشابه تا صفحه گرافن خالص است. رابطه انرژی جذب برای ساختار فوق به صورت زیر اصلاح می شود:

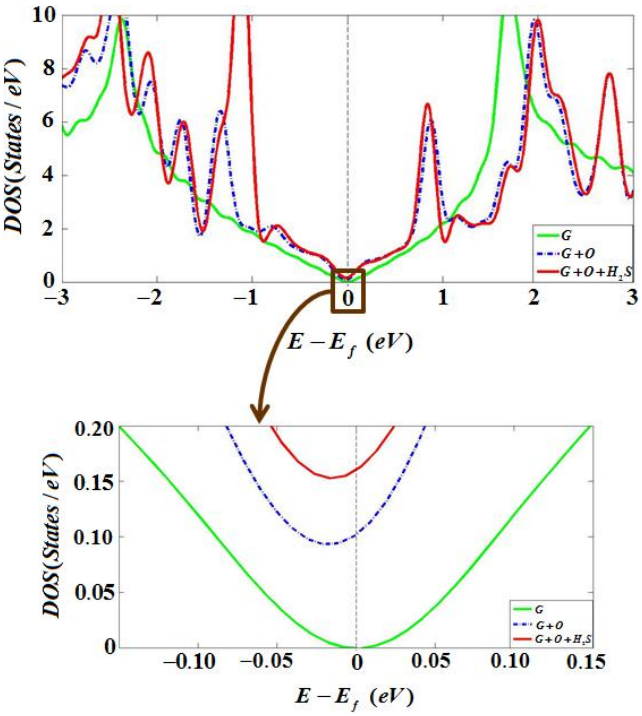
$$E_{ads} = E_{tot}(G+O) + E_{tot}(H_2S) - E_{tot}(G+O+H_2S) \qquad (۳)$$

که در آن $E_{tot}(G+O)$، $E_{tot}(H_2S)$ و $E_{tot}(G+O+H_2S)$ به ترتیب انرژی کل گرافن همراه با اکسیژن افزوده، انرژی کل مولکول گاز سولفید هیدروژن در حالت منزوی و انرژی کل گرافن با اکسیژن افزوده در حضور گاز H_2S است. در این حالت، انرژی جذب گاز ۱۵۲ meV است که به مراتب بزرگتر از انرژی جذب گاز در مورد گرافن خالص می‌باشد. همچنین فاصله گاز تا صفحه گرافن و انرژی جذب بدست آمده دال بر رخ دادن جذب فیزیکی گاز است که این امر به نوبه خود امکان برگشت پذیر بودن حسگر را تضمین می کند.



شکل۵: جذب فیزیکی مولکول هیدروژن سولفید بر روی صفحه گرافن شامل اتم‌های کربن و اتم اکسیژن

همان‌گونه که در بخش قبل مشاهده شد، با افزودن اتم اکسیژن به صفحه گرافن (که به طور طبیعی در سنتز گرافن رخ می‌دهد) تغییر محسوسی در نمودار چگالی حالات آن ایجاد شد و در انرژی فرمی، گرافن از یک نیم رسانا با گاف صفر تبدیل به یک رسانا گردید، حال در این بخش با افزودن گاز H_2S به گرافن همراه با اتم اکسیژن و رسم نمودار چگالی حالتهای ترکیب حاصل در مقایسه با گرافن افزوده با اکسیژن در شکل ۶ مشاهده می شود که حضور گاز H_2S باعث افزایش چگالی حالتها در انرژی فرمی شده است. بنابراین، هدایت الکتریکی آن در اثر جذب گاز افزایش می یابد.



شکل۶: چگالی حالات مربوط به جذب مولکول گاز H_2S بر روی صفحه گرافن با اتم اکسیژن افزوده

در نهایت در جدول ۱ انرژی کل، طول پیوند و انرژی جذب مربوط به جذب مولکول H_2S بر روی صفحه گرافن خالص ($G+H_2S$)، اتم اکسیژن بر روی گرافن ($G+O$) و جذب مولکول گاز H_2S بر روی گرافن به همراه اتم اکسیژن جذب شده روی آن ($G+O+H_2S$) به طور خلاصه آورده شده است. با مشاهده مقادیر موجود در هر ردیف از این جدول، اطلاعات جامعی از نوع پیوند و نوع جذب هر یک از ناخالصی‌ها حاصل می شود.

	$E_{tot}(eV)$	$E_{ads}(meV)$	$d(Å)$
G	-۴۹۷۵		
G-O	-۵۴۰۶	۳۵۷۶	۱/۴۵
G-H_2S	-۵۳۱۷	۱۱۲	۳/۵۷
G-O-H_2S	-۵۷۴۸	۱۵۲	۳/۱۷

جدول۱: انرژی کل E_{tot} ، انرژی جذب E_{ads} و فاصله تعادلی d اتم O و اتم S از مولکول H_2S نسبت به ابر یاخته گرافن در ترکیبات مختلف

با توجه به نتایج به دست آمده ساختار گرافن همراه با اتم اکسیژن باقیمانده از فرایند سنتز از طرق زیر می‌تواند به عنوان آشکارکننده گاز سولفید هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد:

- تغییر در چگالی حالات ساختار و در نتیجه هدایت الکتریکی افزاره پس از جذب مولکول H_2S
- با توجه به طبیعت گرماده واکنش گاز H_2S و گرافن افزوده با اکسیژن، می‌توان از آن مشابه با حسگرهای گاز پلاتینی استفاده نمود. به این صورت که گرمای حاصل از واکنش موجب تغییر در هدایت الکتریکی می‌گردد که می‌توان از آن به عنوان آشکارکننده گاز استفاده نمود.

۴-نتیجه‌گیری

در این مقاله خواص حسگری گرافن خالص و گرافن همراه با بقایای اتم اکسیژن ناشی از فرایند سنتز آن به روش کاهش اکسید گرافن، با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شد. در ابتدا مشاهده شد که گرافن خالص نمی‌تواند به عنوان حسگر گاز H_2S به کار گرفته شود زیرا افزودن مولکول گاز H_2S هیچ تغییر محسوسی در نمودار چگالی حالات ایجاد نکرد. ولی با در نظر گرفتن حضور اتم اکسیژن که به طور طبیعی در سنتز گرافن روی می‌دهد، مشاهده شد که تأثیر بسزایی در چگالی حالات و خواص حسگری آن دارا می باشد؛ بطوریکه گرافن را از یک نیم رسانا با گاف صفر به رسانا تبدیل می کند و ترکیب حاصل می

تواند به عنوان حسگر گاز H_2S مورد استفاده قرار گیرد.

۵-مراجع

[1] A. H. Reshak and S. Auluck, "Adsorbing H2S onto a single graphene sheet: A possible gas sensor" *Journal of Applied Physics*, Vol. 116, 103702, 2014.

[2] J.E.C. Águila, H.H. Cocoletzi and G.H. Cocoletzi, "A theoretical analysis of the role of defects in the adsorption of hydrogen sulfide on graphene", *AIP Advances*, Vol. 3, 032118, 2013.

[3] k. S. Noveselov, A. K. Geim, S. V. Morezov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dobonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, Vol. 306, No.5696, pp.666-669, 2004.

[4] C. Gómez-Navarro, M. Burghard and K. Kern, "Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets", *Nano Lett* , Vol. 8, pp. 2045-2049, 2008.

[5] S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, "Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics", *Advanced Materials*, Vol. 23, No. 25, pp. 2779-2795, 2011.

[6] L.A. Falkovsky and A.A. Varlamov, "Physical properties of graphene", *Physics-Uspekhi*, Vol. 55, no.11, pp.1140-1151, 2012.

[7] T. Otsuji, S. A. B. Tombet, A. Satou, H. Fukidome, M. Suemitsu, E. Sano, V. Popov, M. Ryzhii and V. Ryzhii, "Graphene-based devices in terahertz science and technology", *Journal of Physics D*, Vol. 45, 303001, 2012.

[8] X. Lin, J. Ni and C. Fang, "Adsorption capacity of H_2O, NH_3, CO, and NO_2 on the pristine graphene", *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, 034306, 2013.

[9] O. Leenaerts, B. Partoens and F. M. Peeters, "Adsorption of H_2O , NH_3, CO, NO_2 and NO on graphene: A first-principles study", *Physical Review B*, Vol. 77, 125416, 2008.

[10] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M. R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Giem, "The electronic properties of graphene", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 81, 109, 2009.