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

یاسر بالطف1، سعید دعوت­الحق2 و رزا صفایی3

1 بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران ، [yaser.balotf@yahoo.com](mailto:yaser.balotf@yahoo.com)

2 بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران ، [davatolhagh@susc.ac.ir](mailto:davatolhagh@susc.ac.ir)

3 دانشکده فناوری­های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران ، safaiee@shirazu.ac.ir

**چکيده**

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

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

**۱-مقدمه**

گاز سمی و خطرناک سولفید هیدروژن 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 () تشکیل می­دهد، در نتیجه اتم کربن یکی از ظرفیت‏های خود را مصرف نمی‌کند ]۱۰[. این ظرفیت خالی که در واقع یک الکترون 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 اتم­های 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 بازی می کند.

**۲ـ روش محاسبات**

نظریه­ی تابعی چگالی[[1]](#footnote-1) (DFT) نظریه­ای در چارچوب مکانیک کوانتومی برای بررسی ساختار الکترونی مواد در سیستم­های بس ذره­ای است. در این مقاله بر اساس نظریه­ی تابعی چگالی به روش شبه پتانسیل و نیز به کارگیری تقریب چگالی موضعی[[2]](#footnote-2) (LDA) در قالب نرم­افزار شبیه سازی کوانتوم اسپرسو[[3]](#footnote-3) به مطالعه جذب سولفید هیدروژن 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 Ry۵۰ در نظر گرفته شد. در تمام مراحل شبیه سازی موقعیت­های اتمی واهلش یافته­اند تا حداکثر نیروی وارد بر هر اتم Ry/Bohr ۰۰۱/۰ شود.

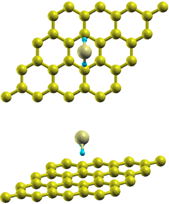
**۳ـ نتایج**

**جذب سولفید هیدروژن بر روی گرافن خالص**

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

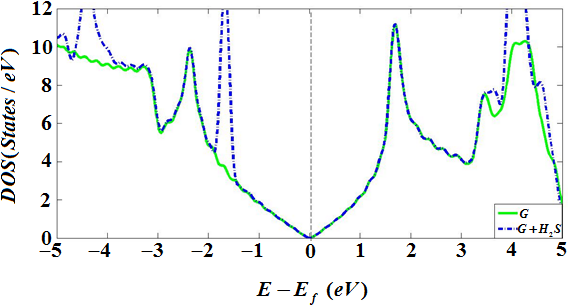
 (1)

تعریف می­شود که در آن ،  و  به ترتیب انرژی کل مولکول گاز در حالت منزوی، انرژی کل گرافن خالص و انرژی کل گرافن با وجود مولکول گاز بر روی آن است. نتیجه محاسبات انجام شده نشان می دهد که انرژی جذب بدست آمده از معادله (1) meV ۱۱۲ است. همچنین فاصله تعادلی اتم S در گاز از صفحه گرافن Å ۵۸/۳ 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 روی گرافن

در شکل۲ نمودار چگالی حالات برای جذب مولکول گاز بر روی صفحه گرافن رسم شده است. همانگونه که مشاهده می شود، جذب گاز 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 باشد.



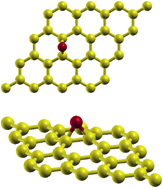
شکل۲: چگالی حالات مربوط به گاز بر روی گرافن

**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) Å ۴۵/۱ می­باشد. انرژی جذب نیز از رابطه زیر بدست می آید:

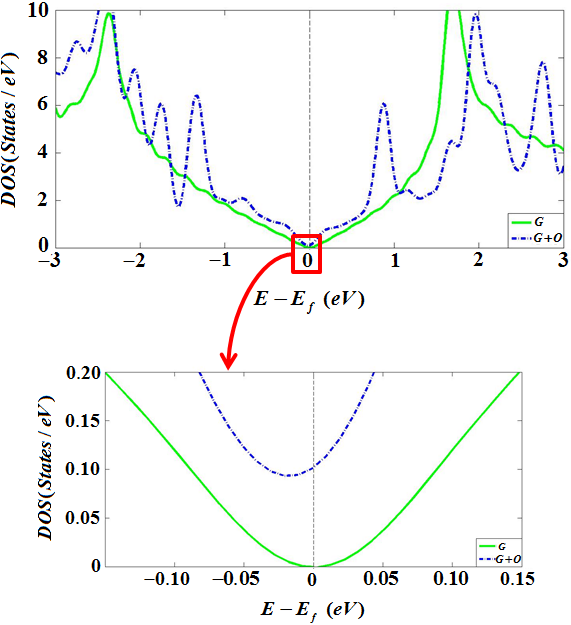
 (2)

که در آن ،  و 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 (۵۷/۳ 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 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.



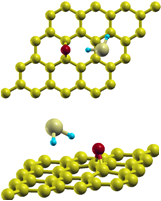
شکل۴: چگالی حالات مربوط به جذب مولکول اتم اکسیژن بر روی صفحه گرافن

**جذب مولکول**

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 Å 17/3 است که کمتر از فاصله مشابه تا صفحه گرافن خالص است. رابطه انرژی جذب برای ساختار فوق به صورت زیر اصلاح می شود:

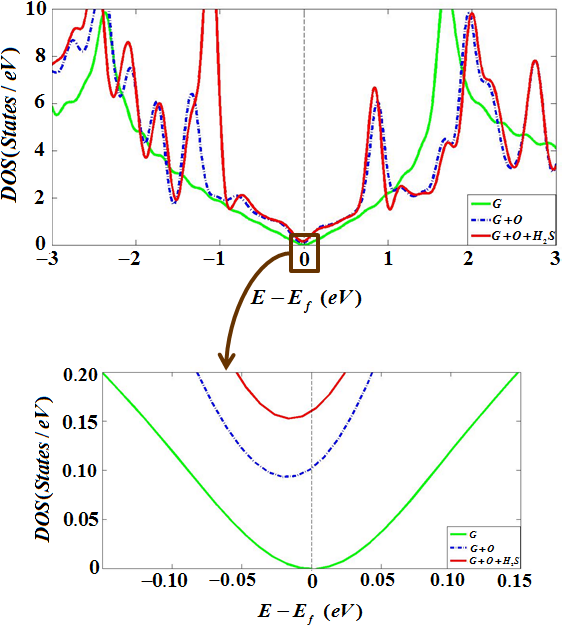
 (3)

که در آن ،  و  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 است. در این حالت، انرژی جذب گاز meV۱۵۲ 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 به گرافن همراه با اتم اکسیژن و رسم نمودار چگالی حالتهای ترکیب حاصل در مقایسه با گرافن افزوده با اکسیژن در شکل 6 مشاهده می شود که حضور گاز 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 بر روی صفحه گرافن با اتم اکسیژن افزوده

در نهایت در جدول 1 انرژی کل، طول پیوند و انرژی جذب مربوط به جذب مولکول بر روی صفحه گرافن خالص ()، اتم اکسیژن بر روی گرافن () و جذب مولکول گاز بر روی گرافن به همراه اتم اکسیژن جذب شده روی آن () 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.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| d(Å) |  |  |  |
|  |  | ۴۹۷۵- | G |
| ۴۵/۱ | ۳۵۷۶ | ۵۴۰۶- | G-O |
| ۵۷/۳ | ۱۱۲ | ۵۳۱۷- | G- |
| ۱۷/۳ | ۱۵۲ | ۵۷۴۸- | G-O- |

جدول۱: انرژی کل ، انرژی جذب و فاصله تعادلی d اتم و اتم از مولکول 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

• با توجه به طبیعت گرماده واکنش گاز 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-نتيجه‌گيري**

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 به کار گرفته شود زیرا افزودن مولکول گاز 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 مورد استفاده قرار گیرد.

# 5-مراجع

[1] [A. H. Reshak](https://scholar.google.com/citations?user=d7v0WdwAAAAJ&hl=en&oi=sra) and [S. Auluck](https://scholar.google.com/citations?user=0UTfboAAAAAJ&hl=en&oi=sra), “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](https://scholar.google.com/citations?user=KXWwfMMAAAAJ&hl=en&oi=sra), 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 H2O, NH3, CO, and NO2 on the pristine graphene”, Journal of Applied Physics, Vol. 113, 034306, 2013.

[9] O. Leenaerts, B. Partoens and F. M. Peeters, “Adsorption of H2O , NH3, CO, NO2 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.

1. Density Functional Theory [↑](#footnote-ref-1)
2. Local Density Approximation [↑](#footnote-ref-2)
3. Quantum Espresso [↑](#footnote-ref-3)