



شبیه‌سازی نانوحسگر گرافن- روی اکسید برای شناسایی، جداسازی متان و کربن دی‌اکسید در دمای اتاق

صادق رحمانی | ابراهیم محمدی منش*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، شهر ملایر، استان همدان

چکیده: در این مقاله، به بررسی نانوساختار گرافن- روی اکسید برای شناسایی و جداسازی گازهای کربن دی‌اکسید و متان پرداخته شده است. در این محاسبات، سازوکار جذب، ساختارهای الکترونی، چگالی حالت‌های الکترونی، فرایندهای انتقال بار و رسانندگی الکتریکی سامانه در دمای اتاق برای پیکربندی‌های متفاوت به‌دست آمده از جذب کربن دی‌اکسید و متان بر گرافن- روی اکسید بررسی شد. همه محاسبات با استفاده از نظریه تابعی چگالی و روش‌های DFT-GGA و vdW-DF انجام شده است. نتایج نشان داد این نانوساختار توانایی بالایی برای شناسایی و جداسازی گازهای متان و کربن دی‌اکسید از یکدیگر دارد و از آن می‌توان به‌عنوان نانوحسگر برای شناسایی این گازها استفاده کرد. همچنین، توانایی نانوساختار گرافن- روی اکسید برای شناسایی گازهای متان و کربن دی‌اکسید با نتایج به‌دست آمده از تغییرات چگالی حالت‌های الکترونی، اوربیتال‌های الکترونی، طول پیوند و فرایندهای انتقال بار نیز تایید شد. رسانندگی الکتریکی نانوحسگر گرافن- روی اکسید در دمای اتاق پس از جذب گازهای متان و کربن دی‌اکسید تغییرات محسوسی را نشان داد که از آن می‌توان به‌عنوان یک شاخصه برای شناسایی این گازها استفاده کرد. نتایج به‌دست آمده با مطالعات تجربی و نظری منتشر شده برای مواردی که وجود داشت، بررسی و در توافق با یکدیگر هستند.

واژگان کلیدی: گرافن، نانوحسگر، متان، کربن دی‌اکسید، نظریه تابعی چگالی.

e.manesh@malayeru.ac.ir

بهره‌برداری همواره مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. نتایج مطالعات لو [۷] و کوین [۸] و همکارانشان نشان داد که گرافن، گزینه مناسبی برای رشد نانوذرات معدنی است.

از سوی دیگر روی اکسید یک نیم‌رسانا نوع n است که با داشتن باند نواری ۳/۳۷ الکترون ولت و انرژی ۶۰ مگا الکترون ولت در دمای اتاق، ماده با ارزشی برای استفاده در دستگاه‌های الکترونیکی و نوری-الکترونیک مانند سلول‌های خورشیدی، حسگرها و خازن‌ها به شمار می‌رود [۹-۱۱]. همچنین، نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد از این اکسید فوتوکاتالیستی برای از بین بردن آلاینده‌های آلی تحت پرتو UV و نور مرئی استفاده شده است [۱۲]. از سوی دیگر می‌توان انتظار ویژگی ضدباکتریالی برای روی اکسید داشت که آن

۱- مقدمه

مواد نیم‌رسانا و ترکیب‌های کربنی دو ماده فعال در علم مواد هستند که در سال‌های اخیر پژوهش‌های گسترده‌ای در خصوص این ترکیب‌ها انجام شده است. گرافن به‌عنوان یک ترکیب کربنی با ساختار دو بعدی و روی اکسید به‌عنوان یک نیم‌رسانا، با ویژگی منحصر به فرد نوری، الکتریکی و مکانیکی جذابیت بالایی برای کاربرد در زمینه‌های متفاوت صنعتی از جمله ذخیره‌سازی انرژی، ساخت حسگر و سلول‌های خورشیدی دارند [۶-۱۱]. این نانوساختارها با توجه به جذب بالا، وزن کم، هزینه پایین و سهولت

را برای کاربردهای زیست محیطی نیز مناسب می‌کند. نتایج پژوهش‌های نظری و تجربی نشان می‌دهد روی اکسید به‌خوبی بر گرافن جذب و وجود نقایص بلوری در گرافن نیز منجر به جذب بهتر روی اکسید بر آن می‌شود [۱۳]. بنابراین، پیش‌بینی می‌شود سازگاری بسیار خوبی بین نانوساختار گرافن (نسبت سطح به حجم بزرگ و هدایت الکتریکی خوب) و روی اکسید وجود داشته باشد و روی اکسید نقش سازنده‌ای در مبادلات الکتروستاتیک از خود نشان دهد.

در سال‌های اخیر، با استفاده از روش‌های متفاوت نانوساختارهای گرافن-روی اکسید به‌عنوان حسگر تولید شده است [۲۰-۱۴]. این حسگرها تهیه ساده، حساسیت و ثبات شیمیایی بالایی در دمای اتاق دارند و نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد از آن می‌توان برای کاربرد سوئیچینگ نوری، کاتالیزتی و خازنی استفاده کرد که بسیار بهتر از گرافن خالص است. همچنین، از این ترکیب برای تشخیص سموم صنعتی با غلظت‌های در حدود 1ppm در دمای اتاق نیز استفاده شده است [۲۲-۲۱]. در ترکیب‌های ساخته شده از نانوبلورهای روی اکسید-گرافن، روی اکسید به‌عنوان یک نانوساختار بین گرافن و مبدل عمل می‌کند و مانع از تجمع صفحات گرافن بر یکدیگر می‌شود [۲۳].

از سوی دیگر، متان با توجه به فراوانی نسبی به‌عنوان یک سوخت پاک مورد توجه صنایع است. این گاز در اثر تجزیه مواد آلی (کود کشاورزی، آب پسماند، پسماندهای جامد شهری و هر ماده قابل زیست تجزیه‌پذیر) تولید می‌شود که ذخیره‌سازی و جداسازی آن از دیگر گازها نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. همچنین، با توجه به اینکه متان و کربن‌دی‌اکسید در کنار یکدیگر در گاز طبیعی وجود دارند. جداسازی آنها از یکدیگر و دستیابی به متان خالص و توسعه ابزارهای کاربردی برای شناسایی و ذخیره‌سازی این گازها یکی از اهداف پژوهشی کاربردی امروز است. باید این نکته را هم افزود که متان و کربن‌دی‌اکسید به‌عنوان آلاینده محیط زیست منجر به تشدید اثرات گلخانه‌ای شده و شناسایی و جذب آنها برای حفظ محیط زیست ضروری است.

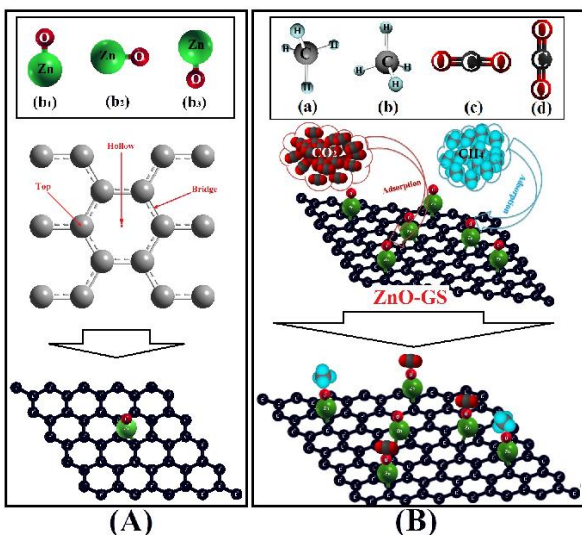
در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای در خصوص جذب متان و کربن‌دی‌اکسید بر گرافن خالص انجام شده است. نتایج پژوهش‌های تجربی نشان می‌دهد که متان جذب فیزیکی ضعیفی

بر گرافن خالص دارد. انرژی جذب متان بر گرافن خالص در گستره ۰/۱۲- تا ۰/۱۴- الکترون ولت گزارش شده است [۲۴]. نتایج بررسی نظری با استفاده از نظریه تابعی چگالی نیز انرژی جذب این گاز بر گرافن خالص را ۰/۱۱- تا ۰/۱۳- الکترون ولت نشان می‌دهد که توافق خوبی با نتایج به‌دست آمده از بررسی تجربی دارد [۲۵ و ۲۶]. با توجه به اینکه گرافن خالص با گازهای متفاوت از جمله متان و کربن‌دی‌اکسید برهم‌کنش به‌نسبت ضعیفی دارد [۶]. پژوهشگران با رشد نانوساختار اکسیدهای فلزی بر صفحات گرافن، قدرت جذب این ترکیب را برای کاربردهای متفاوت ذخیره‌سازی و حسگری افزایش داده‌اند. نانوساختار گرافن-روی اکسید، تاکنون به روش‌های متفاوت از جمله عملیات حرارتی، اولتراسونیک، الکتروشیمیایی و مواد طبیعی از فاز بخار تولید شده است [۳۴-۲۷]. براساس مطالعات زانگ [۳۵] و احمد [۳۶] و همکارانشان، روش عملیات حرارتی یک روش ساده است که منجر به رشد بهینه نانوذرات روی اکسید بر گرافن و گرافن اکسید می‌شود. از آنجایی که این ترکیب قابلیت استفاده برای شناسایی گازهای سمی، تصفیه گازهای طبیعی، ذخیره‌سازی گاز و جداسازی [۳۶-۳۸] کربن‌دی‌اکسید از متان را دارد، در این مقاله به بررسی آن پرداخته شده است.

در این مقاله، با استفاده از نظریه تابعی چگالی، سازوکار جذب کربن‌دی‌اکسید و متان بر نانوساختار گرافن-روی اکسید بررسی شده است. با توجه به اینکه برای جذب‌های فیزیکی ضعیف، تطابق بسیار خوبی بین انرژی جذب محاسبه شده با استفاده از روش vdW-DF و نتایج به‌دست آمده از مطالعات تجربی وجود دارد، نتایج برهم‌کنش و اندروالس برای این ترکیبات نیز محاسبه شده است. همچنین، رسانندگی الکتریکی نانوساختار گرافن-روی اکسید در دمای اتاق پیش و پس از جذب گازهای متان و کربن‌دی‌اکسید بررسی شد. در ابتدا، برای تایید درستی نتایج به‌دست آمده از محاسبات، فرایندهای جذب متان و کربن‌دی‌اکسید بر گرافن خالص شبیه‌سازی و با نتایج منتشر شده تطبیق داده شد. با توجه به کاربردهای گسترده حسگرهای مبتنی بر گرافن و روی اکسید، هدف از انجام این پژوهش توسعه دانش نظری در خصوص نحوه عملکرد روی اکسید بر گرافن و پیشنهاد نانوساختار گرافن-روی اکسید برای شناسایی گازهای سمی است.

۲- شبیه‌سازی و محاسبات

شدن از طرف محور تقارن متان به صفحه گرافن است. پیکربندی‌های CO₂/ZnO-GS-1 و CO₂/ZnO-GS-2 دو حالت برای نزدیک شدن کربن دی‌اکسید به گرافن- روی اکسید می‌باشد که به ترتیب پیکربندی به‌دست آمده از نزدیک شدن کربن دی‌اکسید با محور تقارن موازی با صفحه گرافن و عمود بر صفحه گرافن است. طرح‌واره پیکربندی‌های ممکن برای نزدیک شدن و متان و کربن دی‌اکسید در شکل 1B نشان داده شده است. پس از انتخاب بهینه‌ترین پیکربندی‌های ممکن با استفاده از نتایج حاصل از محاسبات نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی BoltzTraP [۴۲] رسانندگی الکتریکی نانوساختارهای بهینه در دمای اتاق محاسبه و نتایج به‌دست آمده با یکدیگر و با نتایج به‌دست آمده از جذب CH₄ و CO₂ بر گرافن خالص مقایسه شده اند.



شکل ۱: (A) طرح‌واره جذب روی اکسید بر گرافن خالص در ۹ حالت ممکن (B) طرح‌واره ساختارهای متفاوت جذب گازهای CH₄ و CO₂ بر حسگر ZnO-GS.

انرژی جذب سطحی برای همه پیکربندی‌ها با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد [۳۷].

$$E_{bind} = E_{total} - (E_{ZnO-GS} + E_{gas}) \quad (1)$$

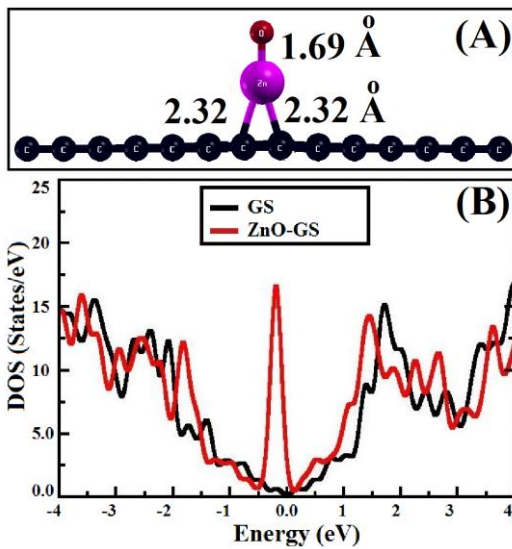
در این رابطه، E_{bind} انرژی جذب، E_{total} انرژی محاسبه شده برای پیکربندی پس از جذب، E_{ZnO-GS} انرژی محاسبه شده برای پیکربندی روی اکسید - گرافن و E_{gas} انرژی محاسبه شده برای متان و کربن دی‌اکسید است.

در این مجموعه محاسبات، هندسه اتمی و ساختار الکترونی بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسط تابع موج تخت و نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو انجام گرفت [۳۹]. در شکل ۱ سه حالت ممکن برای جذب روی اکسید بر گرافن خالص در موقعیت‌های متفاوت (شکل 1A) و حالت‌های ممکن برای جذب متان و کربن دی‌اکسید بر گرافن- روی اکسید نشان داده شده است (شکل 1B). همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، سامانه مورد بررسی، ابرباخته گرافنی با ۵۰ اتم کربن و خلاء بین صفحات گرافن ۲۲ آنگستروم انتخاب شد تا از اثرات صفحات گرافن بر یکدیگر صرف نظر شود. برای بهینه‌سازی پیکربندی‌ها، انرژی تبادل-همبستگی با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته GGA با تابعی PBE محاسبه شد و از شبیه پتانسیل فوق نرم [۴۰ و ۴۱] با انرژی جنبشی قطع بسط امواج تخت تابع موج ۶۱۲ الکترون ولت و چگالی بار ۵۰۰۰ الکترون ولت استفاده شده است.

پس از بهینه‌سازی ساختار گرافن، جذب روی اکسید بر آن برای حالت‌های ممکن بررسی شد و بهینه‌ترین پیکربندی نانوساختار گرافن- روی اکسید انتخاب شد. در مجموع نه پیکربندی برای نزدیک شدن روی اکسید به صفحه گرافن قابل تصور است. عمود بر صفحه با سوگیری اتم روی به سمت گرافن و عمود بر صفحه گرافن با سوگیری اتم اکسیژن، به سمت سه موقعیت T-Type، B-Type، H-Type و (b₁T, b₁H, b₁B, b₂T, b₂H, b₂B, b₃T, b₃H, b₃B) در صفحه گرافن بررسی شده است. طرح‌واره پیکربندی‌های ممکن برای نانوساختار گرافن- روی اکسید در شکل 1A نشان داده شده است. پس از انتخاب بهینه‌ترین پیکربندی برای نانوساختار گرافن- روی اکسید، به بررسی جذب گازهای متان و کربن دی‌اکسید پرداخته شده است. دو پیکربندی برای نزدیک شدن گاز متان و دو پیکربندی برای نزدیک شدن گاز کربن دی‌اکسید به گرافن- روی اکسید در نظر گرفته شد. پیکربندی CH₄/ZnO-GS-1 به‌دست آمده از جذب متان بر گرافن- روی اکسید با حالت نزدیک شدن از سمت اتم هیدروژن به صفحه گرافن و CH₄/ZnO-GS-2 پیکربندی به‌دست آمده از جذب متان بر گرافن- روی اکسید با وضعیت نزدیک

۳- نتایج و بحث

۳-۱- جذب روی اکسید بر گرافن (ZnO-GS)



شکل ۲: (A) بهینه ترین ساختار ZnO-GS. (B) چگالی حالت های الکترونی برای GS (مشکی) و ساختار ZnO-GS (قرمز)

در این بخش برای به دست آوردن بهینه ترین ساختار گرافن- روی اکسید، مولکول روی اکسید در سه وضعیت محور تقارن موازی با صفحه گرافن، عمود بر صفحه با سمت گیری اکسیژن و عمود بر صفحه با سمت گیری اتم روی به موقعیت های B، H و T به صفحه گرافن نزدیک شد. بهینه ترین پیکربندی حالت عمود بر صفحه گرافن و با سمت گیری اتم روی در موقعیت B صفحه گرافن به دست آمد (ZnO-GS). انرژی جذب سطحی برای این پیکربندی ۰/۶۵- الکترون ولت و برای سایر پیکربندی ها ۰/۱۹- الکترون ولت محاسبه شد. پیکربندی بهینه گرافن- روی اکسید در شکل 2A نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، طول پیوند اتم اکسیژن- روی برابر ۱/۶۹ آنگستروم و پیوند روی- کربن برابر ۲/۳۲ و ۲/۲۷ آنگستروم محاسبه شد. چگالی حالت های انرژی و هیبریداسیون اتم های پیوندی برای این پیکربندی محاسبه و در شکل 2B نشان داده شده است. تغییرات محسوس در چگالی حالت های انرژی گرافن خالص پس از جذب روی اکسید، حکایت از جذب مناسب روی اکسید بر گرافن دارد. نتایج به دست آمده از تغییر جمعیت بار در گرافن پیش و پس از جذب روی اکسید نیز حکایت از انتقال بار به صفحه گرافن دارند. بر اساس محاسبات انجام شده با جذب روی اکسید بر گرافن خالص باری معادل ۰/۰۶ الکترون از روی اکسید به گرافن منتقل می شود.

۳-۲- جذب متان بر اکسید روی- گرافن (CH₄/ZnO-GS)

ابتدا جذب متان بر گرافن خالص بررسی شد. در این پژوهش، با استفاده از روش DFT-GGA، انرژی جذب برای پیکربندی های CH₄/GS-Btype(aB)، CH₄/GS-Ttype(aT) و CH₄/GS-Htype(aH) یکسان و برابر با ۰/۰۱۳- الکترون ولت و برای پیکربندی های CH₄/GS-Htype(bH) و CH₄/GS-Ttype(bT) مقدار یکسان ۰/۰۱۶- الکترون ولت و برای پیکربندی های CH₄/GS-Btype(bB) نیز مقادیر یکسان ۰/۰۱۷- الکترون ولت محاسبه شد. این انرژی های جذب و فاصله عمودی مرکز تقارن متان از صفحه گرافن در جدول ۱ نشان داده شده است.

برای بهینه ترین پیکربندی فاصله عمودی مرکز تقارن متان از صفحه گرافن برابر ۴/۰۲ آنگستروم محاسبه شد. این نتایج با بررسی انجام شده برای جذب متان بر گرافن خالص با استفاده از روش DFT-GGA در توافق کامل است. از آنجایی که نشان داده شده، نتایج روش های متفاوت محاسباتی، برای انرژی جذب با یکدیگر متفاوت است و برای جذب های ضعیف محاسبات واندروالس توافق خوبی با نتایج تجربی دارد، نتایج با استفاده از روش vdW-DF نیز محاسبه شد. بر این اساس انرژی جذب متان بر گرافن خالص برای بهینه ترین حالت مقدار ۰/۱۵- الکترون ولت و فاصله عمودی متان از صفحه گرافن ۳/۲۸ آنگستروم محاسبه شد که این نیز با نتایج گزارش شده تطابق دارد [۲۴]. تریفلدر و همکارانش [۲۴] انرژی جذب متان بر گرافن خالص را با استفاده از روش vdW-DF ۰/۱۴- و ۰/۱۶- الکترون ولت برای دو حالت گزارش کرده اند. همچنین در این پژوهش، نتایج به دست آمده از محاسبات تجربی ۰/۱۲- تا ۰/۱۴- الکترون ولت گزارش شده است که با نتایج محاسبات ما در این مقاله تطابق خوبی دارد. برای جذب متان بر گرافن خالص نیز انرژی جذب در گستره ۰/۱۹- تا ۰/۲۷- الکترون ولت نیز گزارش شده است [۲۴].

جدول ۱: نتایج انرژی جذب و فاصله عمودی مولکول از صفحه گرافن پیکربندی‌های متفاوت متان بر GS و ZnO-GS (E_b انرژی جذب سطحی بر حسب الکترون ولت؛ d فاصله عمودی مرکز مولکول از صفحه گرافن بر حسب آنگستروم؛ h فاصله عمودی مرکز مولکول از صفحه گرافن بر حسب آنگستروم).

vdW-DF(PBE)		GGA-PBE		روش پیکربندی
h	E _b	d	E _b	
۳/۷۳	-۰/۱۱	۴/۵۸	-۰/۱۳	CH ₄ -GS(aB)
۳/۷۳	-۰/۱۱	۴/۵۸	-۰/۱۳	CH ₄ -GS(aH)
۳/۷۳	-۰/۱۱	۴/۵۸	-۰/۱۳	CH ₄ -GS(aT)
۳/۲۸	-۰/۱۵	۴/۰۲	-۰/۱۷	CH ₄ -GS(bB)
۳/۳۰	-۰/۱۳۶	۴/۰۴	-۰/۱۶	CH ₄ -GS(bH)
۳/۳۰	-۰/۱۳۶	۴/۰۴	-۰/۱۶	CH ₄ -GS(bT)
۶/۱۲	-۰/۲۵	۷/۵۶	-۰/۵۶	CH ₄ /ZnO-GS-1
۶/۳۳	-۰/۱۴	۷/۸۲	-۰/۱۵	CH ₄ /ZnO-GS-2

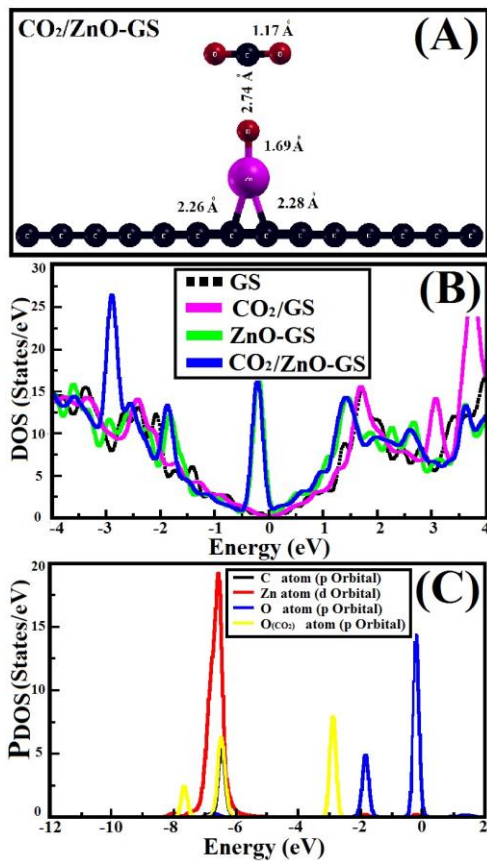
موضوع نشان دهنده این است که سازوکار سنجش اولیه بر مبنای انتقال بار بین گازهای جذب شده و گرافن نیست که منجر به تغییر در هدایت الکتریکی نانوساختار می شود [۴۳ و ۴۴]، بلکه این روی اکسید است که در نانوساختار به عنوان ماده فعال حسگر عمل کرده و جریان الکتریکی را ایجاد می کند. گرافن منجر به تقویت فرایند انتقال جریان ایجاد شده در روی اکسید پس از جذب گاز می شود. این نتایج با نتایج به دست آمده از چگالی الکترونی ساختارها به طور کامل همخوانی دارد. همپوشانی اوربیتالهای الکترونی اتمهای پیوندی برای ساختار گرافن- روی اکسید پیش و پس از جذب متان نیز در شکل 3C نشان داده شده است. براساس این محاسبات، اوربیتالهای اتمهای متان، (کربن و هیدروژن) همپوشانی با اوربیتال اتم روی و اتم اکسیژن از خود نشان می دهد. نتایج به دست آمده از تغییرات چگالی حالت‌های انرژی، فرایندهای انتقال بار و همپوشانی اوربیتالهای اتمی همگی بر این واقعیت تاکید دارند که با جذب روی اکسید بر گرافن خالص توانایی این ساختار برای شناسایی متان افزایش قابل قبولی یافته است. نتایج افزایش انرژی جذب گرافن- روی اکسید در مقایسه با گرافن خالص را پس از جذب متان تایید می کند.

۳-۳- جذب کربن دی اکسید بر روی اکسید- گرافن (CO₂/ZnO-GS)

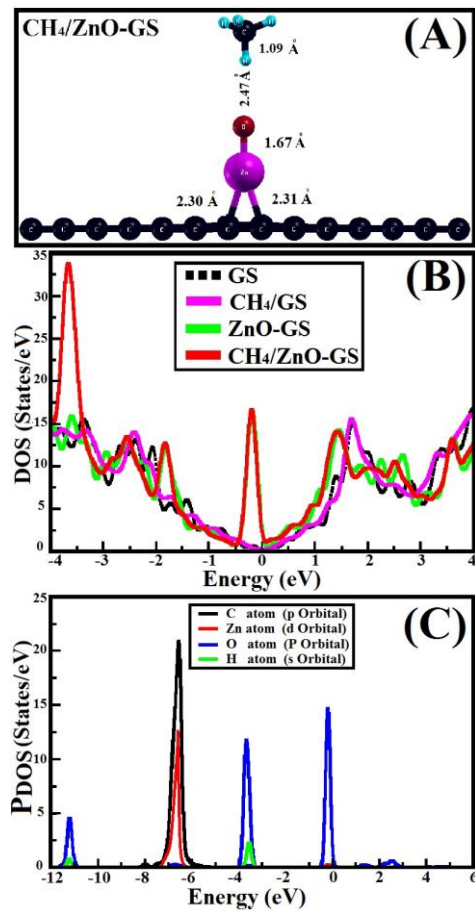
در این بخش به بررسی جذب کربن دی اکسید بر گرافن خالص و گرافن- روی اکسید پرداخته شده است. شش پیکربندی ممکن برای جذب کربن دی اکسید بر گرافن خالص بررسی شد که در شکل 1B (cB, cH, cT, dB, dH و dT) نشان داده شده است. انرژی جذب کربن دی اکسید بر گرافن خالص برای بهینه ترین پیکربندی با استفاده از روش DFT-GGA همانگونه که در جدول ۲ نشان داده شده است، -۰/۰۲۱ الکترون ولت محاسبه شده است. این نتایج جذب فیزیکی ضعیفی برای کربن دی اکسید گزارش می کند که نشان دهنده قابلیت بسیار کم گرافن خالص برای شناسایی این گاز است. طول پیوند برای روی اکسید- گرافن پس از جذب کربن دی اکسید برای اتم روی- کربن ۲/۲۸ آنگستروم و برای اکسیژن- روی ۱/۶۶ آنگستروم محاسبه شد.

انرژی جذب متان از گرافن- روی اکسید، برای بهینه ترین حالت با استفاده از روش DFT-GGA برابر ۰/۰۵۶- الکترون ولت محاسبه شد که افزایش ۳۰ درصدی را در مقایسه با جذب بر گرافن خالص نشان می دهد. همچنین، فاصله پیوندی H-O در این ساختار ۲/۴۷ آنگستروم محاسبه شد. با نزدیک شدن متان به اکسیدروی- گرافن طول پیوند روی- کربن ۲/۳۰ آنگستروم و طول پیوند اکسیژن- روی ۱/۶۷ آنگستروم محاسبه شد. در ادامه، با توجه به اینکه انرژی جذب متان بر گرافن- روی اکسید نیز به نسبت ضعیف است، به بررسی انرژی جذب با استفاده از روش vdW-DF پرداخته شد. انرژی جذب متان از گرافن- روی اکسید، با استفاده از برهم کنش واندروالس برابر ۰/۲۵- الکترون ولت محاسبه شد. این نتایج در مقایسه با جذب متان بر گرافن خالص نیز حدود ۶۵ درصد افزایش یافته است. بر این اساس می توان نتیجه گرفت که نانوساختار گرافن- روی اکسید قدرت بیشتری برای جذب متان در مقایسه با گرافن خالص از خود نشان می دهد.

تغییرات چگالی حالت‌های انرژی برای بهینه ترین ساختارها نیز مورد بررسی قرار گرفت. نمودار تغییرات چگالی حالت‌های انرژی برای گرافن خالص و گرافن- روی اکسید پیش و پس از جذب متان در شکل 3B نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده این است که با نزدیک شدن گاز متان به گرافن- روی اکسید، چگالی حالت‌های انرژی در مقایسه با گرافن خالص تغییر محسوسی از خود نشان می دهد. نتایج محاسبات فرایند انتقال بار پس از جذب متان بر گرافن- روی اکسید باری معادل ۰/۰۱۳ الکترون از گرافن- روی اکسید به متان منتقل می شود که مقدار بسیار کمی است. این



شکل ۴. (A) ساختار بهینه به دست آمده از جذب CO_2 بر ZnO-GS . (B) چگالی حالت های الکترونی برای GS (مشکی)، ZnO-GS (سبز)، CO_2/GS (صورتی)، $\text{CO}_2/\text{ZnO-GS}$ (آبی). (C) همپوشانی اوربیتال های اتم های کربن (مشکی)، اکسیژن (آبی)، اکسیژن مولکول CO_2 (زرد) و روی (قرمز) در ساختار ZnO-GS پس از جذب CO_2



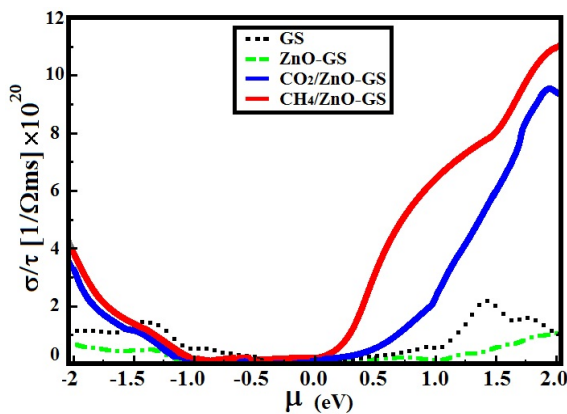
شکل ۳. (A) ساختار بهینه به دست آمده از جذب CH_4 بر ZnO-GS . (B) چگالی حالت های الکترونی برای GS (مشکی)، ZnO-GS (سبز)، CH_4/GS (صورتی)، $\text{CH}_4/\text{ZnO-GS}$ (قرمز). (C) همپوشانی اوربیتال های اتم های کربن (مشکی)، هیدروژن (سبز)، اکسیژن (آبی) و روی (قرمز) در ساختار ZnO-GS پس از جذب CH_4

با جذب روی اکسید بر گرافن خالص و تولید نانو ساختار گرافن-روی اکسید قدرت جذب این ساختار برای شناسایی کربن دی اکسید به شدت افزایش می یابد. نتایج محاسبات با استفاده از روش DFT-GGA و vdW-DF انرژی جذب سطحی کربن دی اکسید بر گرافن-روی اکسید را به ترتیب برابر -0.139 و -1.120 الکترون ولت نشان داد که این مقادیر در مقایسه با گرافن خالص بیش از شش برابر برای روش DFT-GGA و بیش از پنج برابر برای روش vdW-DF افزایش یافته است. ساختار بهینه حاصل $\text{CO}_2/\text{ZnO-GS}$ و طول پیوندهای تشکیل شده در شکل 4A نشان داده شده است. برای جذب کربن دی اکسید بر اکسیدروی-گرافن، طول پیوند روی-کربن $2/26$ آنگستروم و طول پیوند اکسیژن-روی $1/69$ آنگستروم محاسبه شد. نتایج نشان دهنده این

نتایج به دست آمده، با استفاده از روش vdW-DF برای بهینه ترین پیکربندی انرژی جذب، -0.183 الکترون ولت محاسبه شد که بیش از نه برابر مقدار محاسبه شده با روش DFT-GGA است اما کماکان این مقادیر انرژی جذب ضعیفی را نشان می دهند. نتایج از تغییرات چگالی حالت های انرژی و هیبرید شدن اوربیتال های اتم های پیوندی نیز همانگونه که در شکل ۴ نشان داده شده است تاییدی بر ضعف بودن قدرت گرافن خالص برای شناسایی کربن دی اکسید است.

۳-۴- رسانندگی الکتریکی در دمای اتاق

در این بخش، به بررسی تغییر رسانندگی الکتریکی نانوحسگر گرافن- روی اکسید پیش و پس از جذب متان و کربن دی اکسید در دمای اتاق پرداخته شده است. نمودار تغییرات رسانندگی الکتریکی نانوساختار گرافن- روی اکسید پس از جذب متان و کربن دی اکسید محاسبه شد و نتایج آن در شکل ۵ رسم شده است. نمودارها نسبت به سطح فرمی رسم شده اند. نتایج نشان می دهد که پس از جذب روی اکسید بر گرافن خالص رسانندگی کاهش یافته و با جذب متان و کربن دی اکسید بر آن، رسانندگی افزایش می یابد. این ویژگی (تغییر رسانندگی الکتریکی) مبتنی بر تغییر در یک کمیت قابل اندازه گیری در سامانه است که بروز این خوبی در شرایط عادی و در دمای اتاق انجام شده است.



شکل ۵: رسانندگی الکتریکی در دمای اتاق برای GS (مشکی)، ZnO-GS (سبز)، CO₂/ZnO-GS (آبی)، CH₄/ZnO-GS (قرمز).

نتایج این محاسبات نشان می دهد که نانوساختار گرافن- روی اکسید در دمای اتاق توانایی به نسبت خوبی برای شناسایی CH₄ و CO₂ از خود نشان می دهد. نکته قابل بیان دیگر اینکه، بسیاری از حسگرها در دمای اتاق عکس العمل مطلوب از خود نشان نمی دهند و به این ترتیب نانوحسگرهای موجود یا توانایی کمی برای شناسایی گاز از خود نشان می دهند و یا اینکه نانوحسگرهایی با هزینه بالا خواهند بود. بنابراین، تغییر قابل اندازه گیری در رسانندگی سامانه در دمای اتاق و در سطح فرمی را می توان به عنوان یکی از شاخصه های مهم نانوساختار بیان کرد.

است که جذب روی اکسید بر گرافن خالص منجر به افزایش توانایی ZnO-GS برای شناسایی CO₂ شده است.

جدول ۲: نتایج انرژی جذب و فاصله عمودی مولکول از صفحه گرافن پیکربندی های متفاوت CO₂ بر GS و ZnO-GS

vdW-DF(PBE)		GGA-PBE		روش پیکربندی
h	E _b	d	E _b	
۲/۹۷	-۰/۱۸۳	۳/۶۳	-۰/۰۲۱	CO ₂ -GS(cB)
۳/۰۶	-۰/۱۵۰	۳/۷۵	-۰/۰۱۷	CO ₂ -GS(cH)
۲/۹۷	-۰/۱۸۳	۳/۶۳	-۰/۰۲۱	CO ₂ -GS(cT)
۳/۸۱	-۰/۰۰۹	۴/۶۸	-۰/۰۰۱	CO ₂ -GS(dB)
۳/۴۰	-۰/۱۲۸	۴/۱۴	-۰/۰۱۵	CO ₂ -GS(dH)
۳/۵۹	-۰/۱۲۰	۴/۳۹	-۰/۰۱۳	CO ₂ -GS(dT)
۵/۹۷	-۰/۱۲۰	۶/۷۱	-۰/۱۳۹	CO ₂ /ZnO-GS-1
۷/۲۳	-۰/۱۶۰	۷/۶۱	-۰/۰۱۷	CO ₂ /ZnO-GS-2

برای بررسی بیشتر چگالی حالت های انرژی، پس از جذب کربن دی اکسید بر ساختار گرافن- روی اکسید محاسبه و نمودار آن در شکل 4B رسم شده است. تغییر در چگالی حالت های انرژی سامانه پس از جذب کربن دی اکسید، حکایت از جذب قوی این گاز بر گرافن- روی اکسید دارد. همپوشانی خوب اوربیتال های الکترونی اتم های پیوندی که در شکل 4C نمایش داده شده است نیز جذب به نسبت قوی کربن دی اکسید بر نانوساختار گرافن- روی اکسید را نشان می دهد. همچنین، جمعیت بار پس از جذب کربن دی اکسید بر گرافن- روی اکسید نیز محاسبه شد و نتایج نشان داد که با جذب کربن دی اکسید بر گرافن- روی اکسید باری معادل ۰/۰۱۹ الکترون از ZnO-GS به CO₂ منتقل شده است. در این بخش هم همانند آنچه در سایر جذب ها گزارش شد، مقدار انتقال بار ناچیز بوده و تاییدی مجدد بر اینکه فقط نقش روی اکسید در ساختار، تاثیر بر انتقال بار نیست بلکه روی اکسید در نانوساختار به عنوان ماده فعال حسگر عمل کرده و با در معرض مواد متفاوت قرار گرفتن و جذب کردن آنها، جریان الکتریکی در آن ایجاد می شود. گرافن به عنوان یک زیرلایه نیز این فرایند انتقال جریان ایجاد شده در اکسید را تقویت می کند و به این ترتیب انتظار افزایش هدایت الکتریکی ساختار را در مقایسه با گرافن خالص داریم. البته بار کم انتقال یافته نشان می دهد که اشتراک گذاری بار بین کربن دی اکسید و گرافن- روی اکسید انجام شده است و فرایند انتقال بار به همراه بار ایجاد شده در روی اکسید نتایج انرژی جذب و تغییرات در چگالی الکترونی ساختار پس از جذب کربن دی اکسید را تایید می کند.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله، سازوکار جذب، ساختارهای الکترونی، چگالی حالت‌های انرژی و فرایندهای انتقال بار برای پیکربندی‌های متفاوت به دست آمده از جذب کربن‌دی‌اکسید و متان بر گرافن خالص و گرافن- روی‌اکسید با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شد. نتایج نشان داد نانو ساختار گرافن- روی‌اکسید توانایی بالایی برای شناسایی و جداسازی گازهای CH_4 و CO_2 از یکدیگر دارد. انرژی جذب برای نزدیک شدن گاز متان به نانو ساختار گرافن- روی‌اکسید با تقریب DFT-GGA مقدار 0.056 - الکترون ولت و با تقریب vdW-DF برابر 0.25 - الکترون ولت محاسبه شد. همچنین انرژی جذب کربن‌دی‌اکسید با استفاده از تقریب DFT-GGA مقدار 0.139 - الکترون ولت و با تقریب vdW-DF برابر 0.12 - الکترون ولت افزایش می‌یابد. بر این اساس جذب متان بر گرافن- روی‌اکسید بیش از 50 درصد و جذب کربن‌دی‌اکسید بیش از 500 درصد در مقایسه با گرافن خالص افزایش یافته است. این افزایش قدرت جذب گرافن- روی‌اکسید در مقایسه با گرافن خالص برای گازهای CH_4 و CO_2 با نتایج به دست آمده از تغییرات چگالی حالت‌های انرژی، اوربیتال‌های الکترونی، طول پیوند و فرایندهای انتقال بار نیز تایید شد. همچنین، بر اساس این محاسبات رسانندگی الکتریکی سامانه پس از جذب کربن‌دی‌اکسید و متان تغییر قابل توجهی را نشان می‌دهد. همچنین، نتایج نشان داد با توجه به اینکه قدرت جذب نانو ساختار گرافن- روی‌اکسید برای شناسایی کربن‌دی‌اکسید بسیار بیشتر از متان است، می‌توان از این ساختار برای جداسازی کربن‌دی‌اکسید از متان بهره برد. با توجه به اینکه نانوبلورهای روی‌اکسید می‌توانند دو طرف گرافن را بپوشانند، پیشنهاد می‌شود پژوهش‌های آینده بر نانو ساختار روی‌اکسید- گرافن- روی‌اکسید با سطوح بزرگ و نانوذرات بسیار پراکنده متمرکز شود که این ترکیب می‌تواند ماده‌ای مناسب برای توسعه در فناوری نانو به شمار آید.

مراجع

[1] J.A. Mann, J.R. Lopez, H.D. Abruna, and W.R. Dichtel, "Multivalent binding motifs for the noncovalent functionalization of graphene," Journal

of the American Chemical Society, 133, 17614-17617, 2011.

[2] L.M. Zhang, S. Diao, Y.F. Nie, K. Yan, N. Liu, B. Dai, Q. Xie, A. Reina, J. Kong, and Z.F. Liu, "Photocatalytic Patterning and Modification of Graphene," Journal of the American Chemical Society, 133, 2706-2713, 2011.

[3] H.Y. Abbasi, A. Habib, and M. Tanveer, "Synthesis and characterization of nanostructures of ZnO and ZnO-Graphene composites for the application in hybrid solar cells," Journal of Alloys and Compounds, 690, 21-26, 2017.

[4] Y.T. Shi, H.P. Dong, L.D. Wang, C. Zhan, R. Gao, and Y. Qiu, "Controlled synthesis of ZnO spindles and fabrication of composite photo anodes at low temperature for quasi-solid state dye-sensitized solar cells," Journal of Materials Chemistry, 21, 3183-3188, 2011.

[5] S.S. Varghese, S. Lonkar, K.K. Singh, S. Swaminathan, and A. Abdala, "Recent advances in graphene based gas sensors," Sensors and Actuators B: Chemical, 218, 160-183, 2015.

[6] N. Tit, K. Said, N. M. Mahmoud, S. Kouser, and Z. H. Yamani, "Ab- initio investigation of adsorption of CO and CO₂ molecules on graphene: Role of intrinsic defects on gas sensing," Applied Surface Science, 394, 219-230, 2017.

[7] L.Q. Lu, and Y. Wan, "Sheet-like and fusiform CuO nanostructures grown on graphene by rapid microwave heating for high Li-ion storage capacities," Journal of Materials Chemistry, 21, 17916-17921, 2011.

[8] J.W. Qin, M.H. Cao, N. Li, and C.W. Hu, "Graphene-wrapped WO₃ nanoparticles with improved performances in electrical conductivity

- [16] E.H. Umukoroa, M. G. Peleyejua, J.C. Ngilaa, O. A. Arotiba, "Photo-catalytic degradation of acid blue 74 in water using AgAg₂OZno nanostructures anchored on graphene oxide," *Solid State Sciences*, 51, 66-73, 2016.
- [17] Y. Jiang, R. Sun, H. B. Zhang, P. Min, D. Yang, and Z. Zh. Yu, "Graphene-coated ZnO tetrapod whiskers for thermally and electrically conductive epoxy composites," *Composites Part A*, 94, 104-112, 2017.
- [18] N.L. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y.S. Chen, and L. Jiang, "Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells," *ACS Nano*, 4, 887-894, 2010.
- [19] Y. Cheng, R. Yuan, Y. Chai, H. Niu, Y. Cao, H. Liu, L. Bai, and Y. Yuan, "Highly sensitive luminol electrochemi luminescence immuno sensor based on ZnO nanoparticles and glucose oxidase decorated graphene for cancer biomarker detection," *Analytica Chimica Acta*, 745, 137-142, 2012.
- [20] P. Blake, P.D. Brimicombe, R.R. Nair, T.J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, S.V. Morozov, H.F. Gleeson, E.W. Hill, A.K. Geim, and K.S. Novoselov, "Graphene-based liquid crystal device," *Nano Letters*, 8, 1704-1708, 2008.
- [21] G.S.T. Rao, D.T. Rao, "Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH₃ at room temperature," *Sens Actuators B*, 55, 166-169, 1999.
- [22] N. Koshizaki, T. Oyama, "Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66, 119-121, 2000.
- [23] C.H. Wang, X.F. Chu, M.M. Wu, "Detection of H₂S down to ppb levels at room temperature using and gas sensing properties," *Journal of Materials Chemistry*, 21, 17167-17174, 2011.
- [9] T. Lu, Y. Zhang, H. Li, L. Pan, Y. Li, Z. Sun, "Electrochemical behaviors of graphene-ZnO and graphene-SnO₂ composite films for supercapacitors," *Electrochimica Acta*, 55, 4170-4173, 2010.
- [10] G. Wiliams, P.V. Kamat, "Graphene-semiconductor nanocomposites: excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide," *Langmuir*, 25, 13869-13873, 2009.
- [11] G. Singh, A. Choudhary, D. Haranath, A.G. Joshi, N. Singh, S. Singh, R. Pasricha, "ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature," *Carbon*, 50, 385-394, 2012.
- [12] K.R. Lee, S. Park, K.W. Lee, J.H. Lee, "Rapid Ag recovery using photocatalytic ZnO nanopowders prepared by solution combustion method," *Journal of Material Science Letters*, 22, 65-67, 2003.
- [13] Y. Xing, "Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes," *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19255-19259, 2004.
- [14] M.M. Monshi, S.M. Aghaei, and I. Calizo, "Band gap opening and optical absorption enhancement in graphene using ZnO nanocluster," *Physics Letters A*, 382, 1171-1175, 2018.
- [15] A. Umar, M.M. Rahman, and Y.J. Hahn, "ZnO Nanorods Based Hydrazine Sensors," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 4686-4691, 2009.

grown ZnO nanorod/graphene hetero structure,” *Nanoscale*, 3, 258-264, 2011.

[32] X. Liu, L. Pana, Q. Zhao, T. Lv, G. Zhua, T. Chena, T. Lua, Z. Suna, and C. Sun, “UV-Assisted Photocatalytic Synthesis of ZnO Reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Photocatalytic Activity in Reduction of Cr (VI),” *Chemical Engineering Journal*, 183, 238–243, 2012.

[33] W.T. Zheng, Y.M. Ho, H.W. Tian, M. Wen, J.L. Qi, and Y.A. Li, “Field emission from a composite of graphene sheets and ZnO nanowires,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 9164–9168, 2009.

[34] D.Y. Fu, G.Y. Han, Y.Z. Chang, and J.H. Dong, “The synthesis and properties of ZnO-graphene nano hybrid for photo degradation of organic pollutant in water,” *Material Chemistry and Physics*, 132, 673–681, 2012.

[35] Q. Zhang, C. Tian, A. Wu, T. Tan, L. Sun, L. Wang, and H. Fu, “A facile one-pot route for the controllable growth of small sized and well-dispersed ZnO particles on GO-derived graphene,” *Journal of Materials Chemistry*, 22, 11778-11784, 2012.

[36] M. Ahmad, E. Ahmed, Z.L. Hong, J.F. Xu, N.R. Khalid, A. Elhissi, and W. Ahmed, “A facile one-step approach to synthesizing ZnO/graphene composites for enhanced degradation of methylene blue under visible light,” *Applied Surface Science*, 274, 273– 281, 2013.

[37] H. Xu, W. Chu, X. Huang, W. Sun, C. Jiang, Z. Liu, “CO₂ adsorption-assisted CH₄ desorption on carbon models of coal surface: A DFT study,” *Applied Surface Science*, 375, 196-206, 2016.

sensors based on ZnO nanorods,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113, 320-323, 2006.

[24] C. Thierfelder, M. Witte, S. Blankenburg, E. Rauls, and W.G. Schmidt, “Methane adsorption on graphene from first principles including dispersion interaction,” *Surface Science*, 605, 746–749, 2011.

[25] B.C. Wood, S.Y. Bhide, D. Dutta, V.S. Kandagal, A.D. Pathak, and et. al., “Methane and carbon dioxide adsorption on edge-functionalized graphene: a comparative DFT study,” *The Journal of Chemical Physics*, 137, 054702, 2012.

[26] F. Shayeganfar, and M. Neek-Amal, “molecule over the defected and rippled graphene sheet,” *Solid State Communications*, 152, 1493–1496, 2012.

[27] Y.P. Zhang, H.B. Li, L.K. Pan, T. Lu, and Z. Sun, “Capacitive behavior of graphene–ZnO composite film for supercapacitors,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 634, 68-71, 2009.

[28] T. Lu, Y.P. Zhang, H.B. Li, L.K. Pan, Y.L. Li, and Z. Sun, “Electrochemical behaviors of graphene–ZnO and graphene–SnO₂ composite films for supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, 55, 4170-4173, 2010.

[29] Y.J. Kim, J.H. Lee, and G.C. Yi, “Vertically aligned ZnO nanostructures grown on graphene layers,” *Applied Physics Letters*, 95, 213101-213103, 2009.

[30] I. Torres, S. M. Aghaei, A. R. Baboukani, Ch. Wang and Sh. Bhansali, “Individual Gas Molecules Detection Using Zinc Oxide{Graphene Hybrid Nanosensor: A DFT Study,” *Journal of Carbon Research*, 4, 44-59, 2018.

[31] H.X. Chang, Z.H. Sun, K.Y.F. Ho, X.M. Tao, F. Yan, and W.M. Kwok, “A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-

- [38] M.M. Monshi, S. M. Aghaei, and I. Calizo, "Doping and defect-induced germanene: A superior media for sensing H₂S, SO₂, and CO₂ gas molecules," *Surface Science*, 665, 96-102, 2017.
- [39] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, and et. al., "Quantum espresso," *Condensed Matter physics*, 21, 395502-395521, 2009.
- [40] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, 41, 7892-7895, 1190.
- [41] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, and J.D. Joannopoulos, "Optimized pseudopotentials," *Physical Review B*, 41, 1227-1230, 1990.
- [42] G.K.H. Madsen, and D.J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band structure dependent quantities," *Computer Physics Communications*, 175, 67-71, 2006.
- [43] A. Kaniyoor, J.R. Imran, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, "Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor," *Nanoscale*, 1, 382-386, 2009.
- [44] J.T. Robinson, F.K. Perkins, E.S. Snow, Z. Wei, P.E. Sheehan, "Reduced graphene oxide molecular sensors," *Nano Letters*, 8, 3137-3140, 2008.



Simulation of ZnO-GS nanosensor for detection and separation of CH₄ and CO₂ at room temperature

S. Rahmani, E. Mohammadi-Manesh*

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

Abstract: In this paper, the identification of methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂) and their separation from each other were studied using zinc oxide decorated on graphene sheets (ZnO-GS) nanostructure. In this set of calculations, adsorption mechanism, electron structures, density of energy states, charge transfer processes, and system electrical conductance were studied at room temperature for different configurations resulting from the adsorption of CH₄ and CO₂ on the ZnO-GS nanostructure. All calculations were done based on density functional theory (DFT) using DFT-GGA and vdW-DF methods. The results indicated that the ZnO-GS nanostructure is useful in the identification and separation of CH₄ and CO₂ from each other. It can be used as a nanosensor for the identification of these gases. Further, the electrical conductance of ZnO-GS nanosensor at room temperature before and after the adsorption of CH₄ and CO₂ was investigated. The results revealed that at room temperature, the sensor's electrical conductance increases following the adsorption of these gases, which can be used as an index for CH₄ and CO₂ identification. Another result obtained from the calculations is the significant difference between the adsorption energy of CH₄ and CO₂ gases on the ZnO-GS nanostructure, having the potential to change this nanosensor into a suitable option for the separation of methane and carbon dioxide from each other. The results obtained from this study are in congruence with the results of experimental and theoretical studies in literature.

Keywords: Graphene, Nanosensor, methane, carbon dioxide, DFT.