

بررسی اصول اولیه تأثیر آرایش دهی نانولوله کربنی با اتم نیکل در خواص حسگری آن در معرض گاز متان

زهرا کرمی هرستانی^{۱*}، رزا صفایی^۲، سیدجواد هاشمی فر^۳

^۱گروه مهندسی برق، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

^۲دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

^۳دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

در مقاله حاضر، با استفاده از نظریه تابعی چگالی به بررسی اصول اولیه تأثیر آرایش دهی نانولوله کربنی (۸ و ۰) توسط اتم نیکل بر خواص حسگری آن در معرض مولکول متان پرداخته شده است. ابتدا تأثیر جذب متان بر نانولوله‌های خالص بررسی شده و نشان داده شده است که در غیاب نیکل، این نانولوله‌ها حسگر ضعیفی با انرژی جذب بسیار کم برای گاز متان هستند. سپس به بررسی جذب مولکول متان بر نانولوله کربنی (۸ و ۰) آرایش یافته با اتم‌های نیکل پرداخته شده و نشان داده شده است که آرایش دهی نانولوله کربنی (۸ و ۰) توسط اتم نیکل موجب افزایش انرژی جذب مولکول متان بر روی آن می‌شود. همچنین ساختار الکترونی نانولوله کربنی (۸ و ۰) آراسته با اتم نیکل بر خلاف نانولوله کربنی خالص در اثر جذب مولکول متان دستخوش تغییرات زیادی می‌شود. این تغییرات شامل افزایش گاف انرژی و چگالی حالات الکترونی در لبه نوار ظرفیت است که نشان دهنده امکان استفاده از این ساختار به عنوان حسگر گاز متان است.

کلیدواژگان: حسگر گاز متان، نانولوله کربنی، نیکل، نظریه تابعی چگالی.

مقدمه

نانولوله کربنی تغییر می‌کند [۷ و ۸]. اگرچه در برخی مطالعات دیگر، پاسخ الکتریکی نانولوله کربنی به مولکول‌های گاز نجیب، به تغییر در قابلیت تحرک حامل‌ها در اثر حضور گاز نسبت داده می‌شود [۱]. مهمترین مزیت حسگرهای گاز بر پایه نانولوله کربنی امکان آشکارسازی گاز در دمای اتاق است [۹-۱۱]. نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که با وجود آشکارسازی موفق گازهایی چون O_2 ، NH_3 و NO_2 با حساسیت بالا [۷ و ۸] توسط نانولوله کربنی خالص،

استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان حسگر گاز به دلیل نسبت بالای سطح به حجم در این سیستم‌ها می‌باشد [۱-۶]. در مطالعاتی که توسط کنگ^۱ و همکارانش و کالینس^۲ و همکارانش به طور مجزا انجام گرفت، نشان داده شد که هدایت الکتریکی نانولوله کربنی در معرض مولکول‌های گاز، مانند O_2 ، NH_3 و NO_2 ، به دلیل انتقال بار بین مولکول‌های گاز و

*نویسنده مسئول: z.karami@ec.iut.ac.ir

^۱Kong

^۲Collins

ضخامت 20 \AA در دو راستای x و y است. علت استفاده از دو یاخته بسیط نانولوله در ابریاخته، جلوگیری از برهم‌کنش بین اتم‌های ناخالصی اضافه شده به سیستم است. در کلیه محاسبات، نانولوله خالص و آرایش یافته با فلز یا مولکول گاز، از این ابریاخته استفاده شده است. پس از انجام محاسبات لازم برای بهینه‌سازی انرژی قطع و تعداد نقاط k مورد نیاز برای انتگرال‌گیری‌های منطقه اول بریلوئن، این پارامترها به ترتیب 30 Ry و $1 \times 1 \times 8$ در نظر گرفته شدند.

انرژی جذب (E_{ads}) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}(\text{F-CNT}) - E_{\text{tot}}(\text{CNT}) - E_{\text{tot}}(\text{F}) \quad ۱$$

که در آن $E_{\text{tot}}(\text{F-CNT})$ انرژی کل نانولوله کربنی آرایش یافته با ماده خارجی، $E_{\text{tot}}(\text{CNT})$ انرژی کل نانولوله کربنی خالص و $E_{\text{tot}}(\text{F})$ انرژی کل ماده خارجی در حالت منزوی است. تمامی محاسبات از جمله محاسبات انرژی جذب در حالت کاملاً واهلیده انجام گرفته است بدین صورت که همه ساختارها تا نیروی کمتر از 1 mRy/Bohr تحت واهلش ساختاری قرار گرفته‌اند. در صورتی که انرژی جذب به دست آمده دارای علامت جبری منفی باشد، فرآیند گرماده (خود به خودی) و در غیر این صورت گرماگیر (غیر خود به خودی) است.

جذب متان بر روی نانولوله کربنی خالص

ساختار بهینه جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی خالص در شکل ۱ نشان داده شده است. نتیجه محاسبات انجام شده، جذب فیزیکی این مولکول را با انرژی جذب بسیار کم (حدود چند میلی الکترون ولت) و فاصله تعادلی (مرکز متان - سطح نانولوله) 3.7 \AA نشان می‌دهد.

حساسیت حسگر بر پایه نانولوله کربنی خالص در معرض گازهایی چون CH_4 به دلیل جذب بسیار ضعیف این مولکول‌ها در سطح نانولوله بسیار کم است [۱۲۱]. یکی از روش‌های حل این مشکل آرایش دادن نانولوله‌ها توسط اتم‌های فلزات واسط مانند Pt و Pd است [۱۳۱]. بنابراین شناخت برهم‌کنش بین اتم‌های فلزی و نانولوله کربنی و پاسخ آن در حضور مولکول‌های گاز به منظور بررسی اثر آرایش نانولوله کربنی با یک فلز خاص در آشکارسازی گاز هدف امری ضروری است. این درحالی است که مطالعات نظری اندکی در این زمینه انجام گرفته است. با توجه به اهمیت آشکارسازی گاز متان، مطالعه حاضر به بررسی جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی (80°) پرداخته است و خواص حسگری آن را بررسی می‌کند. همچنین، به منظور بررسی پتانسیل اتم‌های نیکل در بهبود آشکارسازی متان توسط نانولوله کربنی، خواص جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم‌های نیکل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

روش محاسبات

محاسبات، با استفاده از بسته نرم افزاری Quantum Espresso [۱۴] انجام شده است. این بسته محاسباتی بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش شبه پتانسیل و توابع پایه امواج تخت، به حل معادلات تک ذره گن-شم^۳ می‌پردازد. در این مقاله، از شبه پتانسیل‌های فوق نرم و تابعی تبدلی-همبستگی گرادیان تعمیم یافته^۴ (GGA) [۱۵] استفاده شده است. ابریاخته به کار رفته در انجام محاسبات، مکعب مستطیلی شامل دو یاخته بسیط نانولوله کربنی (80°) به ارتفاع $8/5 \text{ \AA}$ در راستای z و فضای خالی (خلأ) به

⁴Generalized Gradient Approximation

³Kohn-Sham

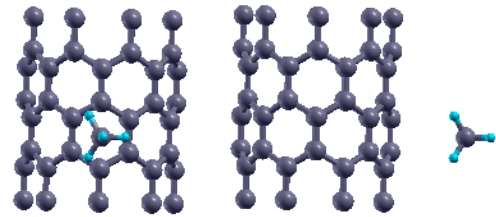
گرفتن نانولوله کربنی و زنجیره مولکول متان مفروض نیز این هم سطحی محقق می‌گردد. بر این اساس با توجه به اینکه سطح فرمی نانولوله کربنی بالاتر از سطح فرمی مولکول متان است (تابع کار زنجیره متان در حدود 8.22 eV و تابع کار نانولوله کربنی در حدود 4.34 eV است)، الکترون‌ها تمایل دارند تا از نانولوله به سمت مولکول متان سرازیر شوند. همین امر موجب خم شدن ترازها و ایجاد ناحیه تخلیه و در نتیجه ایجاد حامل حفره می‌گردد. چگالی بار در محل اتصال نانولوله کربنی و متان در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در محل اتصال و مجاورت نانولوله کربنی کاستی بار و در مجاورت متان افزونگی بار رخ داده است که مؤید مطالب ذکر شده است.



شکل ۳. چگالی بار در محل اتصال متان و نانولوله کربنی. افزایش چگالی بار با رنگ قرمز و کاهش چگالی بار با رنگ آبی نشان داده شده است.

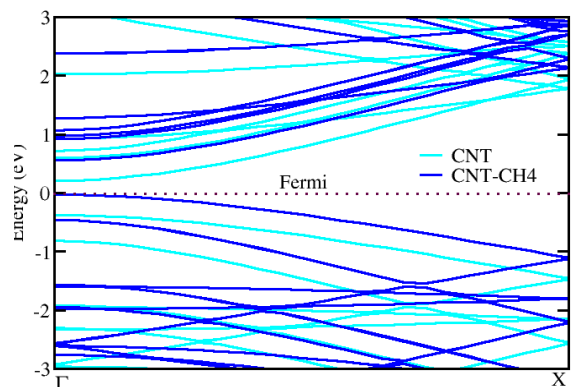
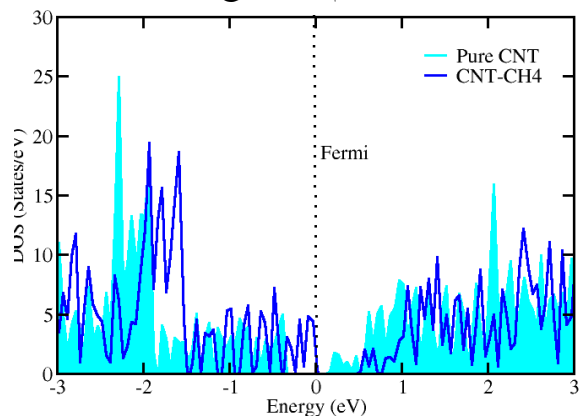
جذب اتم نیکل بر روی نانولوله کربنی

ساختار و اهلیده نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم‌های فلز نیکل در شکل ۴ نشان داده شده است. فاصله و اهلیده نیکل- نانولوله کربنی 1.75 \AA است. غلظت اتم‌های نیکل معادل یک اتم نیکل به ازای دو یاخته



شکل ۱. ساختار بهینه جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی خالص.

نمودار ساختار نواری و چگالی حالات، قبل و پس از جذب مولکول متان، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، جذب متان موجب می‌گردد نانولوله کربنی، نیم‌رسانای نوع p شود.



شکل ۲. ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی خالص.

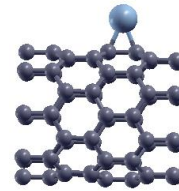
با توجه به عدم انتقال بار بین نانولوله کربنی و متان، ایجاد ناحیه تخلیه در محل اتصال زنجیره متان و نانولوله موجب نوع p شدن آن شده است. با توجه به اینکه در شرایط کنار یکدیگر قرار گرفتن دو ماده، هم سطحی تراز فرمی رخ می‌دهد، در شرایط کنار هم قرار

شکل ۵. ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به اسپین بالا و پایین برای جذب اتم نیکل بر روی نانولوله کربنی.

تأثیر آرایش نانولوله کربنی توسط اتم نیکل در جذب متان

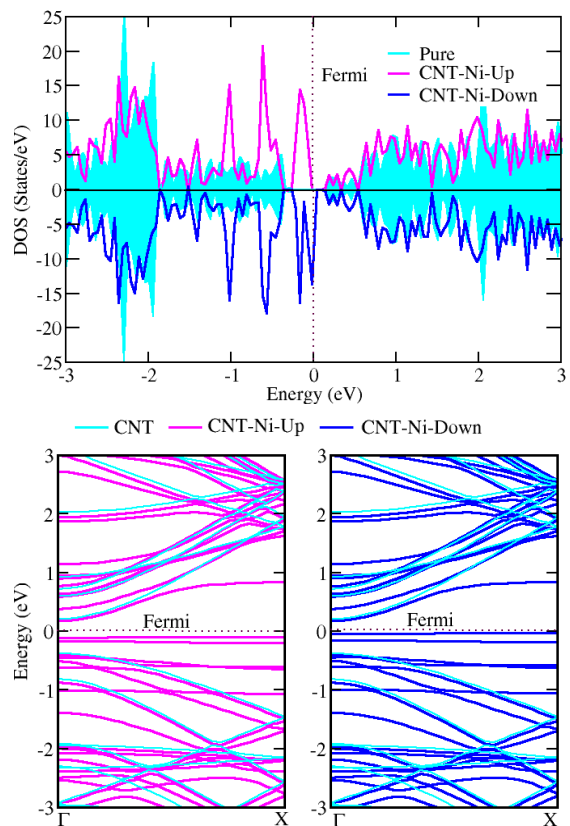
همان طور که در بخش قبل اشاره شده است ابریاخته به کار رفته در انجام محاسبات، مکعب مستطیلی شامل دو یاخته بسیط نانولوله کربنی (۸ و ۰) به ارتفاع 8.5 \AA در راستای z و فضای خالی (خلأ) به ضخامت 2.0 \AA در دو راستای x و y است. بنابراین به ازای هر حجم معادل با 3400 \AA^3 یک مولکول متان قرار گرفته است. انرژی جذب مولکول متان، معادله ۱، بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم نیکل به مراتب بیشتر از نانولوله کربنی خالص و در حدود 0.88 eV است. چگالی حالات و ساختار نواری مربوط به نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم نیکل قبل و بعد از جذب مولکول متان در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، جذب متان موجب باز شدن گاف انرژی شده به طوری که گاف انرژی از 0.22 eV به 0.4 eV افزایش یافته است. نکته قابل توجه دیگر افزایش چگالی حالات در لبه نوار ظرفیت در اثر حضور متان است.

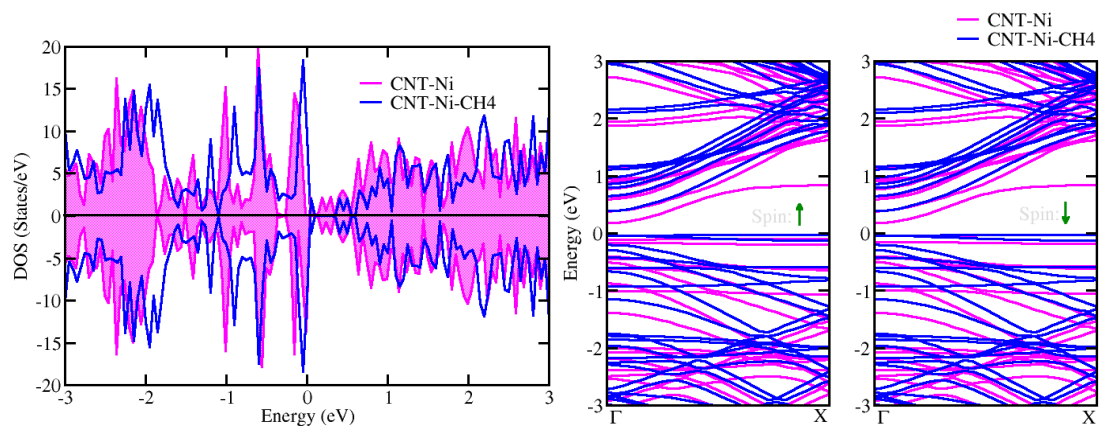
نانولوله کربنی است. در این حالت انرژی جذب اتم نیکل بر روی نانولوله کربنی 1.64 eV است.



شکل ۴. ساختار بهینه جذب اتم نیکل بر روی نانولوله کربنی.

ساختار نواری و چگالی حالات نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم نیکل در مقایسه با نانولوله کربنی خالص در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود جذب اتم نیکل موجب شده است گاف انرژی به مقدار 0.22 eV کاهش یافته و همچنین نانولوله به نوع p تبدیل گردد.





شکل ۶. چگالی حالات و ساختار نواری مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل.

حالی است که جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش شده با نیکل قوی بوده و موجب تغییر شدید در خواص الکتریکی آن می‌شود. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نانولوله کربنی آرایش یافته توسط نیکل می‌تواند به عنوان حسگر گاز متان مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مراجع

- [1] Y. Wang, J.T. Yeow, A review of carbon nanotubes-based gas sensors, *Journal of Sensors* 2009 (2009) 493904.
- [2] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, and S.-T. Lee, Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 24230-24253.
- [3] E. Llobet, Gas sensors using carbon nanomaterials: A review, *Sensors and Actuators B: Chemical* 179 (2013) 32-45.
- [4] H. Li, H. Liu, Z. Jong, W. Qu, D. Geng, X. Sun, H. Wang, Nitrogen-doped carbon nanotubes with high activity for oxygen reduction in alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2258-2265.
- [5] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, Logic circuits with carbon nanotube transistors, *Science* 294 (2001) 1317-1320.
- [6] Z. Karami Horastani, S. M. Sayedi, M. H. Sheikhi, Effect of single wall carbon nanotube additive on electrical conductivity and methane sensitivity of SnO₂, *Sensors and Actuators B* 202 (2014) 461-468.

با توجه به نتایج به دست آمده ساختار نانولوله کربنی آرایش یافته توسط نیکل از چند طریق می‌تواند به عنوان آشکارکننده گاز متان (در محیط پایه خلاء) مورد استفاده قرار گیرد:

- تغییر در چگالی حالات ساختار، هدایت الکتریکی و گاف انرژی پس از جذب مولکول متان.
- تغییر در خواص نوری با توجه به این که جذب متان موجب تغییر در گاف انرژی می‌گردد.
- با توجه به طبیعت گرماده واکنش متان و ساختار پیشنهادی (نانولوله کربنی + نیکل)، 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.

بحث و نتیجه گیری

در مقاله حاضر با استفاده نظریه تابعی چگالی، جذب مولکول متان بر روی دو ساختار نانولوله کربنی خالص و نانولوله کربنی آرایش شده توسط اتم‌های نیکل بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی خالص از نوع فیزیکی و با انرژی جذب بسیار پایین است و خواص الکترونی نانولوله پس از جذب متان تغییر چندانی ندارد. این در

- [7] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science* 287 (2000) 622-625.
- [8] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, *Science* 287 (2000) 1801-1804.
- [9] M. Meyyappan, Carbon nanotubes: science and applications, CRC press, Boca Raton, (2004).
- [10] W.-D. Zhang, W.-H. Zhang, Carbon nanotubes as active components for gas sensors, *Journal of Sensors* 2009 (2009) 160698.
- [11] S. Dhall, N. Jaggi, Highly dispersed platinum sputtered multiwall carbon nanotubes based hydrogen gas sensor at room temperature, *Sensors and Actuators A: Physical* 224 (2015) 50-56.
- [12] M.D. Ganji, A. Mirnejad, A. Najafi, Theoretical investigation of methane adsorption onto boron nitride and carbon nanotubes, *Science and Technology of Advanced Materials* 11 (2010) 045001.
- [13] K. Wang, W. Li., D. Cao, Metal (Pd, Pt)-decorated carbon nanotubes for CO and NO sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 159 (2011) 171-177.
- [14] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009) 395502.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865.