

Investigating methane sensing Properties of (0,8) single-wall carbon nanotube decorated with nickel atoms in the presence of ambient oxygen

Zahra Karami Horastani*, Esmail Dabiri

Department of Electrical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Received: 03.06.2021 Revised: 10.09.2021 Accepted: 23.11.2021

Doi link: [10.22055/jrmbs.2022.17345](https://doi.org/10.22055/jrmbs.2022.17345)

Abstract

Using density functional theory, the effect of nickel decoration of (8,0) single-wall carbon nanotube (SWCNT) has been investigated on improving its sensing properties to methane. Since gas sensors are mainly used in the air environment, all simulations have been performed by considering ambient oxygen as one of the gases in the air. The results show that nickel decoration significantly increases the adsorption energy of methane on the carbon nanotube. The bandgap and work function of the Ni-SWCNT are significantly changed after methane adsorption, which indicates the potential of this metal to improve the sensory properties of carbon nanotubes relative to methane. Investigation of methane adsorption on nickel decorated SWCNT considering the effect of ambient oxygen shows that, while methane adsorption on Ni-SWCNT can reduce the bandgap and work function by 32% and 2.36% respectively, these values are reduced to 16.66 % and 2.34% by considering the effect of ambient oxygen. A comparison of the results shows that nickel decoration of SWCNT has more improvement in the sensory properties of SWCNT to methane gas in the vacuum-based environment rather than air atmosphere. The results also clearly indicate the importance of considering ambient oxygen in the simulation of carbon nanotube-based gas sensors.

Keywords: Density functional theory, Methane gas sensor, Nickel, Carbon nanotube

* Corresponding Author: zahrakaramih63@gmail.com

بررسی خواص حسگری نانولوله کربنی (۸و۰) آرایش یافته با اتم نیکل در

مواجهه با متان در حضور اکسیژن محیط

زهرا کریمی‌هرستانی*، اسماعیل دبیری

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

دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۱۳ ویرایش نهائی: ۱۴۰۰/۰۶/۱۹ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۲

Doi link: [10.22055/jrmbms.2022.17345](https://doi.org/10.22055/jrmbms.2022.17345)

چکیده

جذب مولکول متان بر روی ساختار نانولوله کربنی تک دیواره (۸و۰) آرایش یافته با اتم نیکل با استفاده از نظریه تابعی چگالی، موضوع مقاله حاضر است. با توجه به اینکه حسگرهای گاز عمدتاً در محیط پایه هوا مورد استفاده قرار می‌گیرند، کلیه شبیه‌سازی‌ها با در نظر گرفتن اکسیژن هوا به‌عنوان یکی از گازهای موجود در هوا نیز انجام گرفته است. جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل تأثیر محسوسی در گاف انرژی، تابع کار و انتقال بار بین نانولوله و متان دارد که نشان دهنده پتانسیل این فلز در بهبود خواص حسگری نانولوله کربنی نسبت به گاز متان است. مقایسه نتایج مربوط به جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل با در نظر گرفتن تأثیر اکسیژن هوا نشان می‌دهد که، در حالی که جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل می‌تواند گاف انرژی و تابع کار را به ترتیب به میزان ۳۲٪ و ۲۳۶٪ تغییر دهد با در نظر گرفتن تأثیر اکسیژن هوا در انجام شبیه‌سازی‌ها این مقادیر به ۱۶۶۶٪ و ۲۳۴٪ کاهش می‌یابد. نتایج به‌دست آمده اهمیت در نظر گرفتن اکسیژن موجود در هوا در شبیه‌سازی حسگرهای گاز مبتنی بر نانولوله کربنی را به‌طور مشخص بیان می‌کند.

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

مقدمه

مانند ذخیره‌سازی هیدروژن [۳-۵]، طراحی و ساخت حسگرها [۶-۸]، نمایشگرهای اثر میدانی [۹]، کاتالیست‌ها [۱۰] و .. توجه زیادی را به‌خود جلب نموده‌اند. نسبت سطح به حجم بالا و ساختار متخلخل، این مواد را به گزینه مناسبی برای ساخت حسگرهای گاز تبدیل نموده است. بر خلاف حسگرهای سنتی، حسگرهای گاز بر پایه نانولوله کربنی دارای ویژگی‌های قابل توجه پاسخ سریعتر، حساسیت بیشتر در دماهای پایین و ابعاد کوچکتر هستند [۱۳-۱۱، ۶]. سازوکار

کاربردهای وسیع خانگی و صنعتی گاز متان، افزایش غلظت روز افزون این گاز در محیط (ناشی از کاربردهای صنعتی) و قابلیت انفجار آن لزوم طراحی حسگرهای با قیمت پایین، اندازه کوچک، حساسیت بالا و دمای کار پایین (مصرف انرژی کم) را دو چندان نموده است [۱]. نانولوله‌های کربنی [۲] به دلیل خواص منحصر به فرد ساختاری، فیزیکی و شیمیایی در حوزه‌های مختلف

* نویسنده مسئول: zahrakaramih63@gmail.com



خواص حسگری نانولوله کربنی در مواجهه با گاز متان داشته باشد.

آرایش دادن سطح نانولوله اگرچه موجب بهبود حساسیت حسگرهای بر پایه نانولوله کربنی می‌شود لیکن به دلیل افزایش انرژی پیوند موجب افزایش زمان بازیابی حسگر یا بعضاً عدم بازیابی آن می‌شود. به منظور حل این مشکل در عمل پس از هر بار اعمال گاز هدف به حسگر، دمای حسگر بالا برده می‌شود تا مولکول‌های گاز هدف جذب شده با سرعت بیشتری از سطح حسگر جدا شوند [۱۸، ۱۹]. این امر اگر چه زمان بازیابی حسگر را کاهش می‌دهد اما موجب می‌شود تا مولکول‌های اکسیژن موجود در هوا به صورت شیمیایی بر روی نانولوله جذب شوند. بنابراین به منظور تطبیق نتایج شبیه‌سازی و عملی لازم است تا شبیه‌سازی جذب مولکول متان در حضور اکسیژن‌های جذب شده بر روی سطح نانولوله، انجام شود. به این منظور در مقاله حاضر به شبیه‌سازی جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل همراه با اکسیژن جذب شده در سطح پرداخته شده است.

پیکربندی مقاله پیش رو بدین صورت تدوین شده است که پس از بیان مقدمه در بخش دوم خلاصه‌ای از روش محاسبات بیان شده است. بخش سوم به ارائه نتایج به دست آمده پرداخته است. این بخش شامل بررسی جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل می‌باشد. نتایج به دست آمده با در نظر گرفتن اکسیژن‌های جذب شده در سطح نیز تکرار شده است و اهمیت در نظر گرفتن اکسیژن هوا در شبیه‌سازی حسگرهای گاز مبتنی بر نانولوله کربنی تبیین شده است. این مقاله با بخش چهارم مشتمل بر اهم نتایج به دست آمده پایان می‌یابد.

حسگری در این نوع حسگرها عمدتاً تبادل بار بین مولکول گاز و نانولوله کربنی در نظر گرفته شده است. به این صورت که اگر مولکول گاز، گیرنده الکترون باشد، هدایت نانولوله افزایش می‌یابد و برعکس چنانچه مولکول گاز، دهنده الکترون باشد، هدایت نانولوله کاهش می‌یابد [۸]. مطالعات قبلی نشان داده است که اگرچه نانولوله‌های کربنی خالص حساسیت خوبی در مواجهه با گازهایی مانند NH_3 ، NO_2 و O_2 دارند اما حساسیت آنها به گازهای آلوده کننده یا سمی مانند CO ، CH_4 و CO_2 به دلیل پیوند ضعیف و اندوالسی این مولکول‌ها و سطح نانولوله بسیار کم است. بنابراین بررسی‌های وسیع آزمایشگاهی و تئوری به منظور بهبود جذب این مولکول‌ها بر روی نانولوله کربنی انجام شده است [۸، ۱۲، ۱۳]. این روش‌ها شامل عامل‌دار کردن سطح نانولوله توسط گروه‌های قطبی مانند NO_2 ، COOH ، H_2PO_3 و یا آرایش دادن آن با فلزات به خصوص فلزات واسطه می‌باشد. فلزات واسطه به دلیل الکترون‌های اوربیتال d و اوربیتال‌های خالی، جذب مولکول‌های کوچک بر روی سطح نانولوله را افزایش می‌دهند [۳، ۷، ۱۴، ۱۵]. در مرجع [۱۶] نشان داده شده است که حساسیت نانولوله کربنی پس از آرایش یافتن با اتم کبالت نسبت به گاز CO افزایش چشمگیری می‌یابد. همچنین در مرجع [۱۷] به بررسی تأثیر آرایش‌دهی سطح نانولوله کربنی (۰/۸) با اتم‌های پالادیوم، نیکل و آهن در بهبود جذب مولکول متان پرداخته شده است و نشان داده شده است که حضور این اتم‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای موجب افزایش انرژی جذب متان می‌شود. مقایسه انرژی جذب و همچنین تغییرات خواص الکترونیکی و مغناطیسی پس از جذب متان بر روی سه ساختار مورد بررسی نشان داد که آرایش دادن سطح نانولوله توسط نیکل نسبت به پالادیوم و آهن می‌تواند نقش مؤثرتری در بهبود

روش محاسبات

در این بخش به بیان روش محاسبات و پارامترهای انتخاب شده پرداخته شده است. محاسبات با استفاده از بسته نرم‌افزاری Quantum Espresso [۲۰] انجام شده است. این بسته محاسباتی بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و توابع پایه امواج تخت، به حل معادلات تک‌ذره کوهن-شم^۱ می‌پردازد. در این مقاله، از شبه‌پتانسیل‌های فوق نرم و تابعی تبدیلی-همبستگی گرادیان تعمیم یافته (GGA)^۲ [۲۱] استفاده شده است. همچنین به منظور در نظر گرفتن نیروهای واندروالسی از روش DFT-D2 [۲۲] استفاده شده است. گسستگی در تابع توزیع عدد اشغال تک‌ذره‌ای، با پهن شدگی به میزان 0.003 Ry رفع شده است. ابریاخته استفاده شده در انجام محاسبات، شامل دو ابریاخته بسط نانولوله کربنی (۸۰) به طول 8.5 \AA در راستای z شامل ۶۴ اتم کربن و فضای خلاً به ضخامت 2.0 \AA در دو راستای x و y است. استفاده از دو ابریاخته بسط نانولوله کربنی در ابریاخته، از برهم‌کنش بین اتم‌های ناخالصی اضافه شده به سیستم جلوگیری می‌کند. 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 بریلون، این پارامترها به ترتیب 42 Ry و $1 \times 1 \times 8$ در نظر گرفته شدند. انرژی قطع در بسط مربوط به چگالی بار، 420 Ry در نظر گرفته شد. در تمام مراحل شبیه‌سازی با استفاده از الگوریتم Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) موقعیت‌های اتمی تا حدی در هر سه راستا

واهلش یافته‌اند که حداکثر نیروی وارد بر هر اتم 1 mRy/Bohr شود.

انرژی جذب (E_{ads}) به صورت رابطه ۱ تعریف می‌شود:

$$E_{ads} = E_{total}(F/CNT - AM) - E_{total}(CNT - AM) - E_{total}(F) \quad 1$$

که در آن $E_{total}(F/CNT-AM)$ انرژی کل ماده جاذب بر پایه نانولوله کربنی (Adsorbent Material) آرایش یافته با اتم یا مولکول خارجی، $E_{total}(CNT-AM)$ انرژی کل ماده جاذب بر پایه نانولوله کربنی و $E_{total}(F)$ انرژی کل اتم یا مولکول خارجی در حالت منزوی است. در صورتی که انرژی جذب به دست آمده دارای علامت جبری منفی باشد، فرآیند گرماده (خود به‌خودی) و در غیر این صورت گرماگیر (غیر خود به‌خودی) است.

تغییرات توزیع بار در نزدیکی محل جذب با استفاده از رابطه ۲ استخراج شده است. که در آن ρ_{CNT-AM} و $\rho_{F/CNT-AM}$ به ترتیب چگالی بار ماده جاذب بر پایه نانولوله کربنی قبل و بعد از جذب گونه خارجی و ρ_F چگالی بار گونه خارجی است.

$$\Delta\rho(r) = \rho_{F/CNT-AM}(r) - \rho_{CNT-AM}(r) - \rho_F(r) \quad 2$$

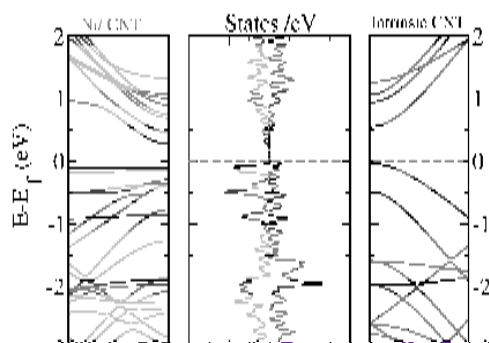
تابع کار که به صورت کمترین انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون از ماده و انتقال آن به خلاً (جایی که الکترون هیچ نیرویی را احساس نمی‌کند، مرجع انرژی) تعریف می‌شود با استفاده از رابطه ۳ محاسبه گردیده است.

$$W = E_{Ref} - E_F \quad 3$$

در رابطه ۳، W نشان‌دهنده تابع کار می‌باشد. همچنین E_F و E_{Ref} به ترتیب نشان‌دهنده انرژی خلاً (مرجع

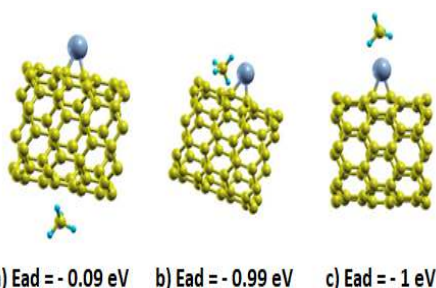
² Generalized Gradient Approximation

¹Kohn-Sham



بر روی نانولوله کربنی.

ساختارهای مورد بررسی جهت تعیین موقعیت بهینه جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل به همراه انرژی جذب مربوطه در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. سه موقعیت مختلف جذب متان بر روی ساختار نیکل-نانولوله کربنی و مقادیر انرژی جذب در حالت واهلیده.

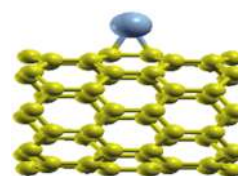
با توجه به مقادیر انرژی جذب به دست آمده؛ ساختار c، حالت پایدار جذب مولکول متان می باشد. در این ساختار فاصله نیکل با دو هیدروژن متان که نزدیکتر به نیکل هستند ۲٫۱۱ و ۲٫۲۶ آنگستروم می باشد. در حالی که انرژی جذب مولکول متان، بر روی نانولوله کربنی خالص در حدود ۸ میلی الکترون ولت گزارش شده است این مقدار در نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم نیکل افزایش چشمگیری داشته و برابر با -1 eV است.

انرژی) و انرژی فرمی می باشد. مقادیر انرژی مربوطه با استفاده با نرم افزار محاسبه و استخراج می شود.

نتایج:

بررسی جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل

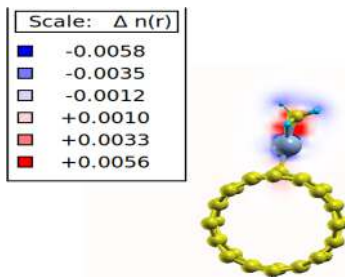
ساختار واهلیده نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل در شکل ۱ نشان داده شده است. فاصله واهلیده نیکل-نانولوله کربنی 1.89 \AA و انرژی جذب اتم نیکل بر روی نانولوله کربنی -2.09 eV است.



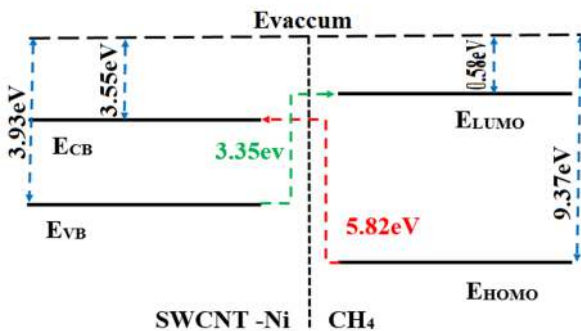
شکل ۱. ساختار بهینه جذب اتم نیکل بر روی نانولوله کربنی.

ساختار نواری و چگالی حالات نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم نیکل در مقایسه با نانولوله کربنی خالص در شکل ۲ نشان داده شده است. جذب اتم نیکل موجب کاهش گاف انرژی از 0.58 eV به 0.38 eV و همچنین کاهش تابع کار از 4.29 eV به 3.81 eV شده است. با توجه به کاهش گاف انرژی و همچنین افزایش چشمگیر چگالی حالات در لبه نوار ظرفیت، کاهش تابع کار مورد انتظار است. محاسبه انتقال بار بین اتم نیکل و نانولوله کربنی نشان از انتقال بار به میزان 0.16 e از اتم نیکل به نانولوله کربنی دارد. با توجه به اینکه الکترون خواهی کربن از نیکل بیشتر است انتقال بار از نیکل به نانولوله کربنی مورد انتظار است.

با توجه به نتایج به دست آمده نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل (در محیط پایه خلأ) در معرض مولکول متان توسط عوامل گرمای واکنش، تغییر گاف و تابع کار می‌تواند به عنوان حسگر گاز مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۵. تغییرات چگالی بار در محل جذب متان.



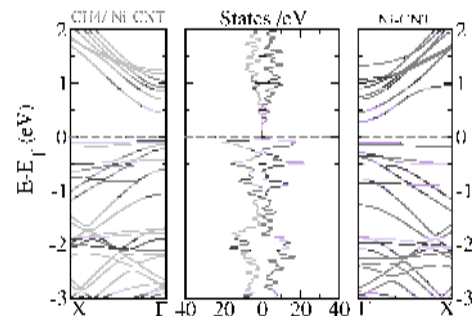
شکل ۶. نقشه سطوح انرژی ساختار $\text{CH}_4 / \text{Ni-SWCNT}$

بررسی جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل با در نظر گرفتن اکسیژن محیط:

بررسی جذب متان بر روی نانولوله کربنی همراه با اکسیژن جذب شده در سطح

همان‌طور که بیان شد حسگرهای گاز عمدتاً در محیط پایه هوا مورد استفاده قرار می‌گیرند. به منظور کاهش زمان بازیابی حسگر معمولاً دمای کار بالا برده

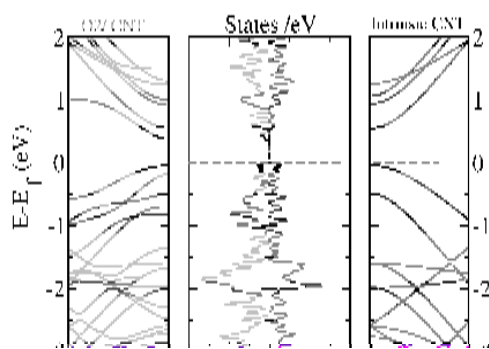
ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم نیکل قبل و بعد از جذب مولکول متان در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، جذب متان موجب باز شدن گاف انرژی شده به طوری که مقدار آن از 0.38 eV به 0.5 eV افزایش یافته است (۳۱/۵٪ افزایش). نتایج به دست آمده در این بخش به خوبی با نتایج گزارش شده در مرجع [۱۷] تطبیق دارد.



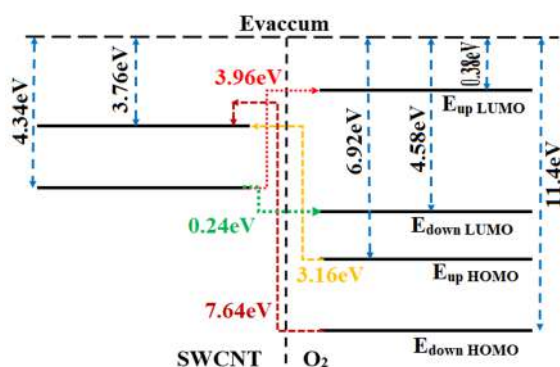
شکل ۴. ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل.

تغییرات چگالی بار در محل جذب متان در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بار از نانولوله کربنی به CH_4 منتقل شده است. به منظور تأیید نتیجه به دست آمده نقشه سطوح انرژی در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود احتمال انتقال بار از نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل به مولکول متان بیشتر از احتمال انتقال بار از متان به نانولوله کربنی است. تابع کار نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل پس از جذب متان ۲/۳۶٪ افزایش داشته و از مقدار 3.81 eV به 3.90 eV افزایش می‌یابد که با توجه به نوع p بودن ساختار و انتقال بار از نانولوله کربنی به متان مورد انتظار است.

محاسبات انتقال بار نشان می‌دهد که $0.25e$ از نانولوله کربنی به مولکول اکسیژن منتقل می‌شود. نقشه سطوح انرژی SWCNT خالص و مولکول O_2 در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود مسیر انتقال بار از تراز ظرفیت نانولوله کربنی به سمت $LUMO_{DOWN} O_2$ می‌باشد که با محاسبات انتقال بار تطبیق دارد.



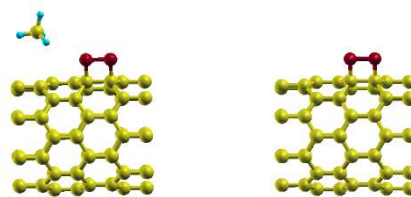
بر روی نانولوله کربنی.



شکل ۹. نقشه سطوح SWCNT و O_2 .

ساختار بهینه جذب متان بر روی نانولوله کربنی همراه با اکسیژن جذب شده در سطح، در شکل ۷ نشان داده شده است. انرژی جذب متان بر روی ساختار با در نظر گرفتن نیروی بین مولکولی و اندروالسی در حدود 80

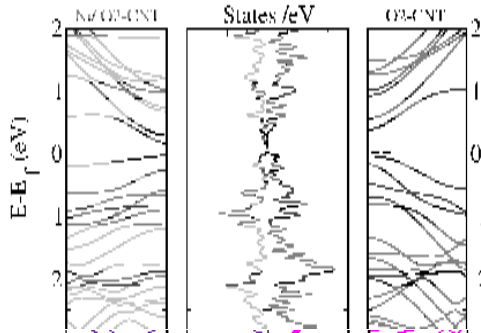
می‌شود. این امر موجب می‌شود تا مولکول‌های اکسیژن موجود در هوا بر روی نانولوله جذب شوند. بنابراین به منظور تطبیق نتایج شبیه‌سازی و عملی لازم است تا شبیه‌سازی جذب مولکول متان در حضور اکسیژن‌های جذب شده بر روی سطح نانولوله، انجام شود. نتایج آزمایشگاهی گزارش شده در مرجع [۸] حاکی از جذب اکسیژن به صورت شیمیایی بر روی نانولوله کربنی است. بنابراین در اینجا تنها به این نوع جذب پرداخته شده است. جذب اکسیژن غیرمغناطیسی و با انرژی جذب $0.63 eV$ می‌باشد. ساختار نانولوله کربنی پس از جذب مولکول اکسیژن در حالت واهلیده در شکل ۷ نشان داده شده است. طول پیوند اکسیژن-اکسیژن 1.50 آنگستروم و طول پیوند اکسیژن-کربن 1.47 آنگستروم می‌باشد. طول پیوند به دست آمده کربن-اکسیژن در حدود طول پیوند گزارش شده ($1.43-2.5 \text{ \AA}$) می‌باشد که بیانگر پیوند قوی اکسیژن با سطح نانولوله است.



شکل ۷. ساختار واهلیده نانولوله کربنی همراه با اکسیژن جذب شده در سطح، قبل و بعد از جذب متان.

ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به جذب اکسیژن بر روی نانولوله کربنی در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود جذب اکسیژن موجب کاهش گاف به مقدار $0.41 eV$ و همچنین از بین رفتن تبهگنی ترازهای انرژی شده است.

ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به نانولوله آرایش یافته با نیکل همراه با اکسیژن جذب شده در سطح در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود جذب نیکل موجب کاهش گاف از 0.41 eV به 0.18 eV می‌شود.



شکل ۱۱. ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل همراه با اکسیژن جذب شده در سطح.

محاسبات انتقال بار بیانگر انتقال بار 0.23 e از نیکل به ساختار نانولوله همراه با اکسیژن جذب شده در سطح می‌باشد. تابع کار این ساختار پس از جذب نیکل کاهش یافته و برابر با 3.84 eV است. کاهش تابع کار با توجه به خاصیت دهندگی نیکل و اینکه اولین نوار زیر فرمی عمدتاً مربوط به اتم نیکل است، مورد انتظار است.

جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش

یافته با اتم نیکل همراه با اکسیژن جذب شده

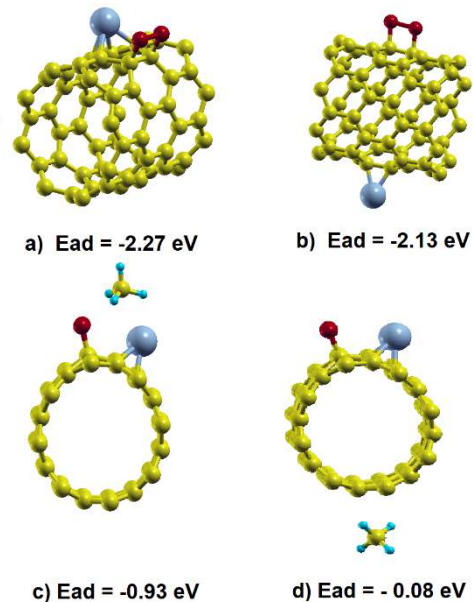
در سطح

به‌منظور یافتن موقعیت بهینه جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل به‌همراه اکسیژن جذب شده در سطح، موقعیت‌های نشان داده شده در شکل ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه مقادیر انرژی جذب نشان می‌دهد که موقعیت c، ساختار بهینه است.

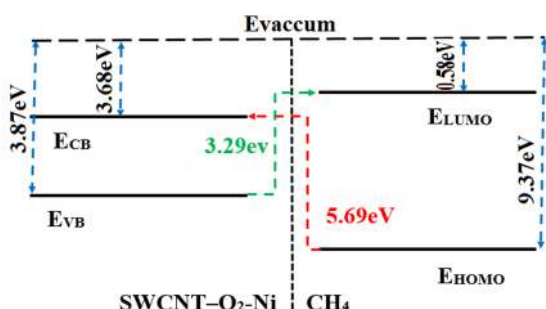
میلی‌الکترون ولت و فاصله تقریبی مرکز متان تا نانولوله کربنی 3.8 آنگستروم است که مؤید جذب ضعیف و فیزیکی متان می‌باشد. با توجه به جذب ضعیف فیزیکی متان، تغییری در ساختار نواری، چگالی حالات پس از جذب متان مشاهده نشد.

ساختار نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل همراه با اکسیژن جذب شده

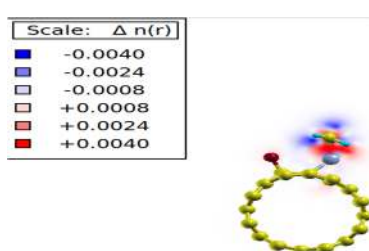
به‌منظور یافتن موقعیت بهینه ساختار نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل با در نظر گرفتن اکسیژن جذب شده در سطح، موقعیت‌های نشان داده شده در شکل ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به مقدار انرژی جذب، ساختار a ساختار بهینه می‌باشد.



شکل ۱۰. a و b موقعیت‌های مورد بررسی ساختار نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل با در نظر گرفتن اکسیژن جذب شده در سطح. c و d موقعیت‌های مورد بررسی جذب متان بر روی ساختار a.



شکل ۱۳. نقشه سطوح انرژی Ni-O₂-SWCNT و مولکول CH₄



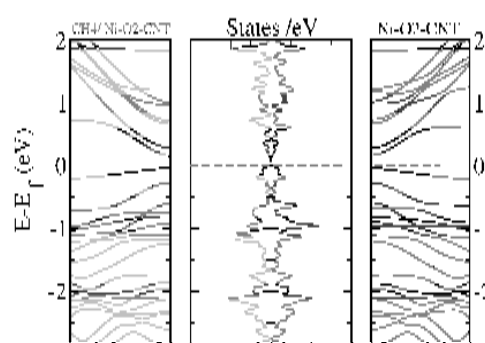
شکل ۱۴. تغییرات چگالی بار اطراف مولکول متان بعد از جذب بر روی Ni-O₂-SWCNT.

با توجه به نتایج به دست آمده تغییر در پارامترهای محاسبه شده در ساختار نانولوله کربنی آرایش یافته توسط نیکل در محیط پایه خلأ در مقایسه با محیط پایه هوا بیشتر است. به عبارت دیگر افزایش دمای حسگر به منظور کاهش زمان بازیابی حسگر موجب کاهش حساسیت آن می شود. از سوی دیگر نتایج به دست آمده نشان از اهمیت در نظر گرفتن اکسیژن محیط در شبیه سازی حسگرهای مبتنی بر نانولوله کربنی دارد.

نتیجه گیری

در مقاله حاضر به بررسی جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل در حضور اکسیژن محیط پرداخته شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که فلز نیکل نقش چشمگیری در بهبود جذب متان بر روی ساختار دارد. تغییرات در گاف انرژی، تابع کار و چگالی حامل ها پس از جذب متان بر روی ساختار نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل قابل ملاحظه بوده که

انرژی جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل همراه با اکسیژن جذب شده در سطح با در نظر گرفتن نیروی واندروالسی برابر با ۰/۹۳- می باشد که نشان دهنده جذب شیمیایی آن به صورت خودبه خودی است. ساختار نواری و چگالی حالات ناشی از جذب مولکول متان بر روی این ساختار در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل همراه با اکسیژن جذب شده در سطح.

گاف انرژی برابر با ۰/۲۱ eV است که نسبت به قبل از جذب گاز ۰/۰۳ eV افزایش یافته است. همچنین تابع کار پس از جذب متان برابر ۳/۷۵ eV محاسبه شده است که نسبت به مقدار آن قبل از جذب متان در حدود ۰/۱ eV (۲/۶٪) کاهش یافته است.

نقشه سطوح انرژی Ni-O₂-SWCNT و مولکول CH₄ در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با توجه به فاصله کمتر تراز ظرفیت نانولوله تا تراز LUMO، CH₄ مسیر محتمل برای انتقال بار، از نانولوله کربنی به سمت CH₄ است. تغییرات چگالی بار اطراف متان در شکل ۱۴ نشان داده شده است. همان طور که انتظار می رود چگالی بار اطراف مولکول متان افزایش یافته است.

• تابع کار پس از جذب متان برابر 3.75eV محاسبه شده است که نسبت به مقدار آن قبل از جذب متان در حدود 0.1eV (۲/۶٪) کاهش یافته است.

• تغییرات چگالی بار در محل جذب متان حاکی از انتقال بار از نانولوله کربنی به CH_4 است که با نتایج مربوط به رسم نقشه سطوح انرژی تطبیق دارد.

با توجه به نتایج به دست آمده، تغییر در پارامترهای محاسبه شده در ساختار نانولوله کربنی آرایش یافته توسط نیکل در محیط پایه خلأ در مقایسه با محیط پایه هوا بیشتر است. به عبارت دیگر افزایش دمای حسگر به منظور کاهش زمان بازیابی حسگر موجب کاهش حساسیت آن می‌شود. از سوی دیگر نتایج به دست آمده نشان از اهمیت در نظر گرفتن اکسیژن محیط در شبیه‌سازی حسگرهای مبتنی بر نانولوله کربنی دارد.

مرجع‌ها

- [1] M. van den Bossche, N.T. Rose, S.F.J. De Wekker, Potential of a low-cost gas sensor for atmospheric methane monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical* **238** (2017) 501-509. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.092>
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *nature* **363** (1993) 603-605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- [3] P. Liu, J. Liang, R. Xue, Q. Du, M. Jiang, Ruthenium decorated boron-doped carbon nanotube for hydrogen storage: A first-principle study, *International Journal of Hydrogen Energy* **44** (2019) 27853-27861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.019>
- [4] A. Maiti, Energetic stability of hydrogen-chemisorbed carbon nanotube structures, *Chemical Physics Letters* **508** (2011) 107-110. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.04.020>

می‌تواند به عنوان پارامتر حسگری در آزمایشگاه جهت آشکارسازی گاز متان مورد استفاده قرار گیرد. کلیه شبیه‌سازی‌ها در حضور و عدم حضور اکسیژن محیط انجام شد و مورد مقایسه قرار گرفت. اهم نتایج به دست آمده عبارتند از:

- جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل:
- جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته توسط اتم نیکل از نوع شیمیایی با طبیعت گرماده است.
- جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل در محیط پایه خلأ موجب باز شدن گاف انرژی می‌شود به طوری که مقدار آن از 0.38eV به 0.5eV افزایش می‌یابد (۳۱/۵٪ افزایش).
- تابع کار نانولوله کربنی آرایش یافته با نیکل پس از جذب متان ۲/۳۶٪ افزایش داشته و از مقدار 3.81eV به 3.90eV افزایش می‌یابد.
- تغییرات چگالی بار در محل جذب متان حاکی از انتقال بار از نانولوله کربنی به CH_4 است که با نتایج مربوط به رسم نقشه سطوح انرژی تطبیق دارد.
- جذب متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل همراه با اکسیژن جذب شده در سطح:
- انرژی جذب مولکول متان بر روی نانولوله کربنی آرایش یافته با اتم نیکل همراه با اکسیژن جذب شده در سطح با در نظر گرفتن نیروی واندروالسی برابر با 0.93eV می‌باشد که نشان دهنده جذب شیمیایی آن به صورت خودبه‌خودی است.
- گاف انرژی پس از جذب متان بر روی ساختار برابر با 0.21eV است که نسبت به قبل از جذب گاز 0.03eV افزایش یافته است.

<https://doi.org/10.3390/chemosensors6040062>

[13] S. Kumar, V. Pavelyev, P. Mishra, N. Tripathi, A review on chemiresistive gas sensors based on carbon nanotubes: device and technology transformation, *Sensors and Actuators A: Physical* **283** (2018) 174-186. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.09.061>

[14] A. Abdelhalim, M. Winkler, F. Loghin, C. Zeiser, P. Lugli, A. Abdellah, Highly sensitive and selective carbon nanotube-based gas sensor arrays functionalized with different metallic nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical* **220** (2015) 1288-1296. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.138>

[15] J. Casanova-Cháfer, E. Navarrete, X. Noifalisse, P. Umek, C. Bittencourt, E. Llobet, Gas sensing with iridium oxide nanoparticle decorated carbon nanotubes, *Sensors* **19** (2019) 113. <https://doi.org/10.3390/s19010113>

[16] A. Shalabi, M. Assem, S.A. Aal, K. Soliman, Magnetic and binding properties of Co-doped single-walled carbon nanotubes: a first principles study, *Journal of Nanoparticle Research* **14** (2012). <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0892-7>

[17] F.K. Fotooh, M. Nayeri, Methane adsorption on the surface of metal (Fe, Ni, Pd) decorated SWCNT: A density functional theory (DFT) study, *Surface Science* **713** (2021) 121913. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121913>

[18] S.-I. Moon, K.-K. Paek, Y.-H. Lee, H.-K. Park, J.-K. Kim, S.-W. Kim, B.-K. Ju, Bias-heating recovery of MWCNT gas sensor, *Materials Letters* **62** (2008) 2422-2425. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.027>

[19] I. Sayago, H. Santos, M.C. Horrillo, M. Aleixandre, M.J. Fernández, E. Terrado, I. Tacchini, R. Aroz, W.K. Maser, A.M. Benito, Carbon nanotube networks as gas sensors for NO₂ detection, *Talanta* **77** (2008)

[5] M. Mohan, V.K. Sharma, E.A. Kumar, V. Gayathri, Hydrogen storage in carbon materials—A review, *Energy Storage I* (2019) e35. <https://doi.org/10.1002/est2.35>

[6] M. Han, J.K. Kim, J. Lee, H.K. An, J.P. Yun, S.-W. Kang, D. Jung, Room-temperature hydrogen-gas sensor based on carbon nanotube yarn, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **20** (2020) 4011-4014. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17607>

[7] M.N. Norizan, M.H. Moklis, S.Z.N. Demon, N.A. Halim, A. Samsuri, I.S. Mohamad, V.F. Knight, N. Abdullah, Carbon nanotubes: functionalisation and their application in chemical sensors, *RSC Advances* **10** (2020) 43704-43732. <https://doi.org/10.1039/D0RA09438B>

[8] Y. Wang, J.T. Yeow, A review of carbon nanotubes-based gas sensors, *Journal of sensors* **2009** (2009). <https://doi.org/10.1155/2009/493904>

[9] A.A. Kuznetsov, S.B. Lee, M. Zhang, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays, *Carbon* **48** (2010) 41-46. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.009>

[10] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Applied Catalysis A: General* **253** (2003) 337-358. [https://doi.org/10.1016/S0926860X\(03\)00549-0](https://doi.org/10.1016/S0926860X(03)00549-0)

[11] P.B. Agarwal, B. Alam, D.S. Sharma, S. Sharma, S. Mandal, A. Agarwal, Flexible NO₂ gas sensor based on single-walled carbon nanotubes on polytetrafluoroethylene substrates, *Flexible and Printed Electronics* **3** (2018) 035001. <https://doi.org/10.1088/20588585/aacc8f>

[12] L. Camilli, M. Passacantando, Advances on sensors based on carbon nanotubes, *Chemosensors* **6** (2018) 62.

758-764.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.07.025>

[20] 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. <https://doi.org/10.1088/09538984/21/39/395502>

[21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* **77** (1996) 3865.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

[22] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of computational chemistry* **27** (2006) 1787-1799.

<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>