

شناسایی و حذف گاز NO با استفاده از سطح h-BN آلاینده شده با گوگرد

محمد رضا زمانی سیفی کار،^۱ زهرا توانگر^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری تخصصی، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، zamaniseyfkar1372@gmail.com

۲- دانشیار، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، z.tavangar@kashanu.ac.ir

واژگان کلیدی: سطح h-BN آلاینده شده با گوگرد، NO، حسگری، DFT

۱- مقدمه

با توسعه اقتصاد و صنعت، آلاینده های گازی به طور مداوم در جو منتشر می شوند. قرار گرفتن در معرض گازهای سمی اکسید نیتروژن موجب سوزش چشم یا گلو و کاهش عملکرد ریه می شود (Kampa, 2008). برای غلبه بر محدودیت ناشی از شکاف نواری بالای سطح h-BN، محققان تأثیر جایگزینی اتم های گوگرد را بررسی کرده اند (Zhao, 2019). در این مطالعه، از محاسبات DFT برای بررسی عملکرد نانوصفات نیتريد بور آلاینده شده با گوگرد در جذب، شناسایی و حذف گاز NO استفاده شده است.

۲- جزییات محاسباتی

تمامی محاسبات براساس نظریه تابعی چگالی (DFT) از طریق نرم افزار DMol³ در بسته متریاال استدیو (Delley, 2000) انجام شده است. تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) با تابعی پردو-بورک-ارنزهوف (PBE) (Perdew, 1992) برای محاسبه انرژی تبادل همبستگی با مجموعه پایه TNP، استفاده شد. روش DFT-D2 برای تصحیح محاسبه برهمکنش های دوربرد واندروالسی استفاده شد. برای انجام محاسبات از مقدار بهینه شده ۵×۵×۱ برای نقاط k، و فاصله خلاء ۲۰ Å استفاده شده است. انرژی جذب مولکول NO بر روی سطح با کمک معادله زیر محاسبه شده است.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{NO/Surface}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{NO}} \quad (1)$$

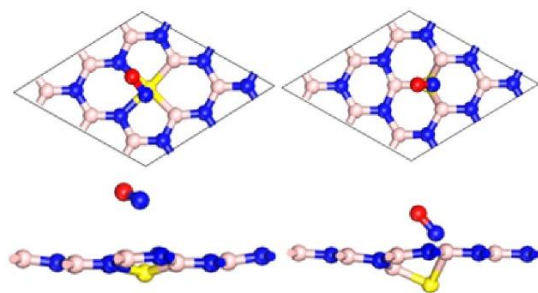
در این رابطه، $E_{\text{NO/Surface}}$ انرژی کل سطح بهینه شده همراه با مولکول NO جذب شده را نشان می دهد. E_{surface} و E_{NO} به ترتیب انرژی سطح و یک مولکول NO را نشان می دهند. درصد تغییرات شکاف نواری در اثر فرایند جذب، با رابطه زیر محاسبه شده است. در این رابطه، E_{g_1} و E_{g_2} به ترتیب مقادیر شکاف نواری را، قبل و بعد از جذب نشان می دهند:

$$\% \Delta E_g = \left[\frac{E_{g_2} - E_{g_1}}{E_{g_1}} \right] \times 100 \quad (2)$$

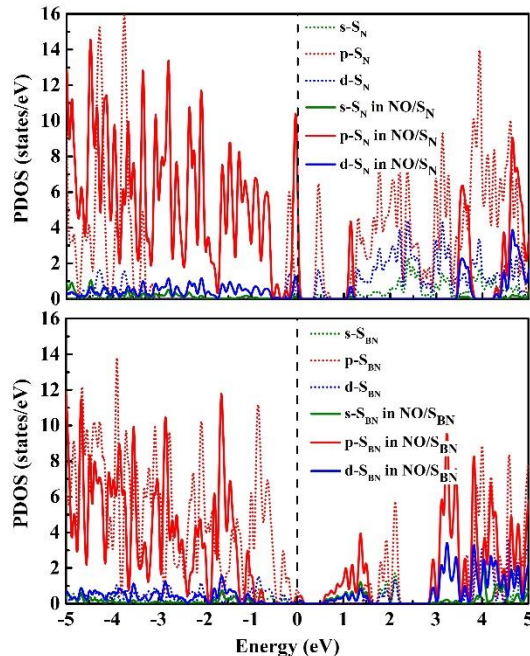
۳- نتایج و بحث

در این مطالعه، توانایی سطح h-BN بکر و آلاینده شده با گوگرد، به عنوان حسگر یا جاذب مولکول NO، بررسی شده است. آلاینده شدن سطح به سه روش مختلف روی سطح بررسی شد. نامگذاری سطوح حاصل شده، S_B ، S_N و S_{BN} ، بر مبنای آن است که اتم گوگرد جایگزین چه اتم یا اتم هایی از سطح شده است. برهمکنش مولکول NO با سطح h-BN بکر با انرژی جذب eV

۰/۱۲- و متوسط فاصله برهمکنش $2/93 \text{ \AA}$ از سطح، همراه است. در حالیکه جذب مولکول NO روی سطوح S_B ، S_N و S_{BN} به ترتیب با انرژی‌های $-1/28$ ، $-2/55$ و $-0/24$ eV همراه است که موجب تغییر در شکاف نواری به اندازه ۱۳۰، ۱۷۱ و ۹۶ درصد می‌شود (جدول ۱). بر این اساس می‌توان سطح S_{BN} را یک حسگر با زمان بازبایی مناسب برای گاز NO در نظر گرفت. در حالیکه، سطوح S_B و S_N با انرژی اتصال مناسب، برای حذف این گاز از محیط مناسب‌تر هستند. مقادیر بار جابه‌جاشده در حین فرایند جذب، نشان‌دهنده انتقال بار از سطح به NO می‌باشد. برای بررسی تاثیر جذب گاز NO بر خواص الکترونی سطح، چگالی حالت‌های جزئی برای سطوح S_{BN} و S_N استخراج و در شکل ۲ ارائه شده است. جابجایی پیک‌های p سطح، به سمت نوار هدایت در نزدیکی سطح فرمی، به خوبی انتقال بار از سطح را تایید می‌کند. همچنین پهن‌تر شدن این پیک‌ها و جابجایی آنها به سمت سطح فرمی موید برهمکنش قوی مولکول NO با سطح است. از طرف دیگر پیک‌های مربوط به اتم‌های سطح S_{BN} طی فرایند جذب تغییر چندانی نکرده‌اند و فقط به سمت انرژی‌های پایین‌تر جابجا شدند که با برهمکنش ضعیف این مولکول با سطح مطابقت دارد.



شکل ۱: ساختارهای بهینه NO/S_N (راست) و NO/S_{BN} (چپ).



شکل ۲: چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اتم‌های سطح، قبل و بعد از جذب مولکول NO روی سطوح S_N و S_{BN} . خط چین مشکی سطح فرمی را نشان می‌دهد.

جدول ۱: انرژی جذب مولکول NO روی سطوح h-BN و بکر و آلاینده شده با گوگرد، درصد تغییرات در انرژی شکاف نواری (ΔE_g %) و انتقال بار مولیکن بین NO و سطح.

System	E_{ads} (eV)	% ΔE_g	Q (e)
NO/h-BN	-0/12	92	-0/06
NO/S _B	-1/28	130	-0/25
NO/S _N	-2/55	171	-0/50
NO/S _{BN}	-0/24	96	-0/02

۴- نتیجه گیری

محاسبات DFT، برای بررسی برهمکنش مولکول NO با سطح h-BN و بکر و آلاینده‌شده با گوگرد استفاده شد. سطوح h-BN و S_N به ترتیب کمترین و بیشترین انرژی اتصال و تغییر در شکاف انرژی را نشان دادند. این یافته‌ها نشان می‌دهد که نانوصفحات h-BN آلاینده‌شده با گوگرد با توجه به شیوه جایگزینی اتم گوگرد می‌توانند به‌عنوان بستری مناسب برای شناسایی یا حذف مولکول NO مورد استفاده قرار گیرند.

۵- منابع و مراجع

- [1] Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Environmental pollution, 151(2), 362-367.
- [2] Zhao, G., Wang, A., He, W., Xing, Y., & Xu, X. (2019). Advanced Materials Interfaces, 6(7), 1900062.
- [3] Delley, B. (2000). The Journal of chemical physics, 113(18), 7756-7764.
- [4] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Physical review B, 46(11), 6671.