

بررسی جذب و تفکیک مولکول‌های آب بر روی گرافن آلاییده شده با بور و آلومینیوم

میلاد قنبری، صادق افشاری* و سید احمد نبوی امری

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(تاریخ دریافت: 1398/6/11 تاریخ پذیرش: 1399/12/26)

در این پژوهش، از گرافن آلاییده شده با آلومینیوم و بور به عنوان یک جاذب و کاتالیست برای تفکیک مولکول‌های آب و تولید هیدروژن استفاده شد. مطالعه‌ها بر اساس تئوری تابعی چگالی، روش m062x/6-311G و با استفاده از نرم افزار گوسین 09 انجام شد. برهمکنش دو مولکول آب به ترتیب بر روی این نانوصفحه‌ها بررسی شد. برای این منظور، برای واکنش تفکیک، تنها مولکول آب جذب شده به صورت خودبخودی بر روی نانوصفحه‌های آلاییده شده با آلومینیوم، مطالعه شد. سطح انرژی پتانسیل مربوط به مولکول آب و نانوصفحه‌های گفته شده، نیز در این راستا بررسی شد. برای هر دو نانوصفحه فرآیند، جذب مولکول آب، خودبخودی و از نوع شیمیایی بود. فرآیند تفکیک آب در دو مرحله با شکستن دو پیوند هیدروژن-اکسیژن مولکول آب انجام شد. تغییرهای آنتالپی، انرژی فعال‌سازی و تغییرهای انرژی آزاد گیبس برای واکنش تفکیک مولکول آب محاسبه گردید. نتایج نشان دادند که تعداد و موقعیت اتم‌های بور تاثیر غیر مستقیم بر میزان خودبخودی بودن فرآیند جذب و تفکیک مولکول آب دارند.

کلید واژه: گرافن، نانوکاتالیست، تولید هیدروژن، آب، تئوری تابعیت چگالی

مقدمه

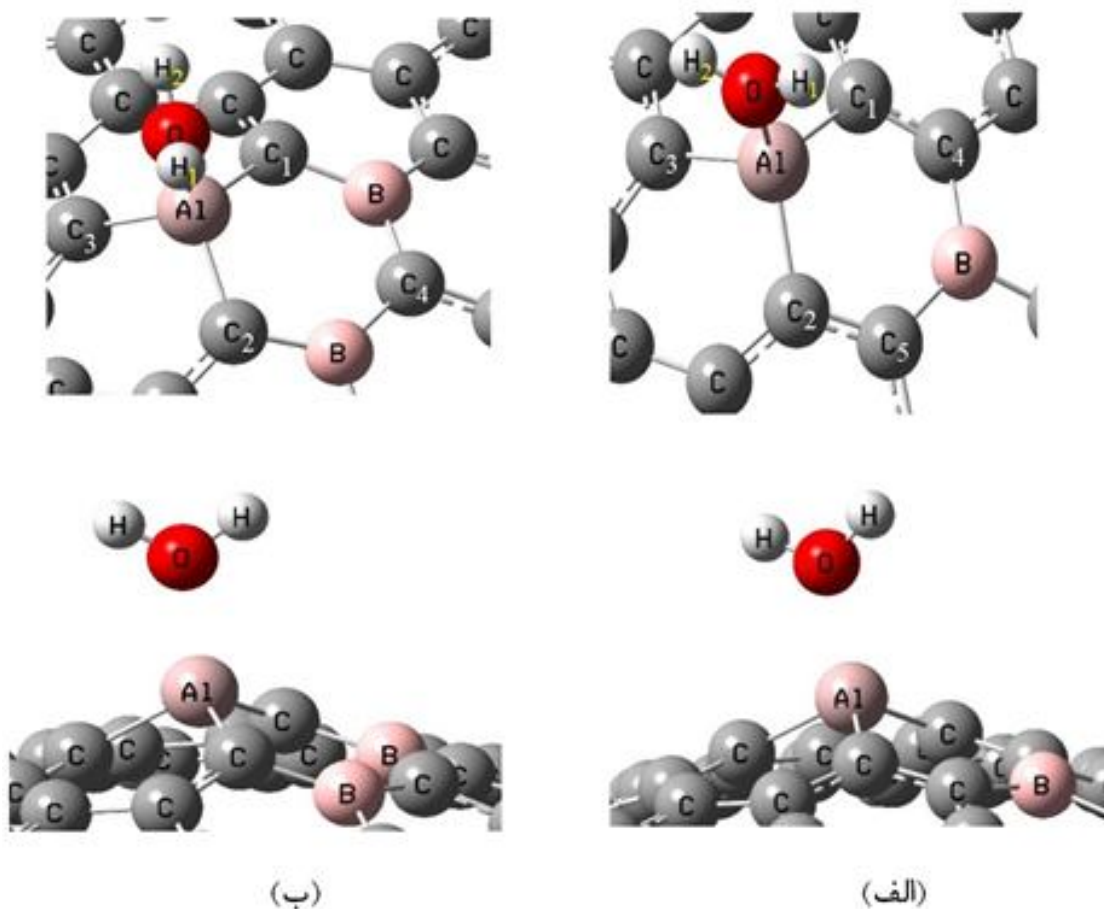
مستقیم در کارایی کاتالیست‌ها دارد، مورد توجه قرار گرفته‌اند [16 و 17]. نانوکاتالیست‌های غیرفلزی علاوه بر این ویژگی، به خاطر غیرسمی بودن بیشتر در مورد توجه هستند [5، 18 و 19]. در این راستا، مطالعه‌های نظری برای جذب مولکول آب بر روی نانوساختارها انجام گرفته است [20 و 21] ولی مطالعه برای جذب و تفکیک مولکول آب برای تولید هیدروژن بر روی نانوساختارهای غیرفلزی، کمتر به چشم می‌خورد. یکی از نانوکاتالیست‌هایی که می‌توان جذب مولکول آب، برای تولید هیدروژن مورد بررسی قرار داد، گرافن می‌باشد. گاهی برای بهبود و تنظیم برخی ویژگی‌های گرافن، آن را با عناصر دیگری می‌آلایند [22-24] از این ویژگی‌ها می‌توان به رسانایی، استحکام و قدرت جذب مواد اشاره کرد. از این‌رو، در این پژوهش، به بررسی نحوه جذب و تفکیک مولکول‌های آب بر روی سطح نانوکاتالیست آلاییده شده با یک اتم آلومینیوم و یک یا دو اتم بور و بررسی مسیرهای واکنش ممکن و سنجش‌های ترمودینامیکی مربوط به این فرآیندها می‌پردازیم.

روش محاسبه

در این پژوهش، جذب و تفکیک مولکول آب بر روی نانوکاتالیست گرافن آلاییده شده با آلومینیوم و بور بررسی شد که در دو حالت این بررسی انجام گرفت. در حالت اول، یک اتم کربن با اتم آلومینیوم و اتم کربن دیگر در موقعیت پارا نسبت به اتم آلومینیوم، با اتم بور جایگزین شد. در حالت دوم یکی از اتم‌های کربن با آلومینیوم و دو اتم کربن دیگر در موقعیت متا نسبت به اتم آلومینیوم، با اتم بور جایگزین شدند (شکل 1). صفحه‌های گرافن با لبه‌های سیر شده با اتم‌های هیدروژن بر اساس کارهای پژوهشی دیگر، در این راستا انتخاب شدند [25-27]. محاسبه‌های مربوطه با استفاده از نرم افزار گوسین 09 [26] و با روش نظری تابعی چگالی M062x/6-311G انجام گرفت. محاسبه‌های مربوط به حالت گذار برای تفکیک مولکول آب نیز با استفاده از همین روش انجام شد. انرژی برهمکنش با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید

$$E_{\text{int}} = E_{\text{آب}} + E_{\text{گرافن آلاییده شده}} - (E_{\text{آب}} + E_{\text{گرافن آلاییده شده}})$$

تقاضای جهانی انرژی هر دو سال حدود دو برابر می‌شود و این تقاضا، تلاش برای یافتن انرژی جدید را الزامی می‌کند. نگرانی در مورد تجدیدنپذیر بودن ذخایر نفت، افزایش مصرف سالیانه سوخت و بروز مشکل‌های شدید زیست‌محیطی در اثر استفاده روزافزون از منابع فسیلی، تلاش برای تولید انرژی از منابع تجدیدپذیر و پاک را پیش روی ما می‌گذارد. در این میان هیدروژن که بیش از نود درصد ترکیب‌های جهان را شامل می‌شود، فراوان‌ترین ماده در جهان است که احتراق آن هیچ‌گونه آلودگی از جمله گازهای گلخانه‌ای ندارد و یک انرژی مقرون به صرفه با بازدهی بالا است. مهم‌ترین ویژگی هیدروژن به عنوان سوخت، در حال حاضر، پاک بودن آن است. از دیگر ویژگی‌های مهم هیدروژن برگشت پذیر بودن چرخه تولید آن می‌باشد. در جایگزین کردن سوخت‌ها، متانول به دلیل سهولت نگهداری به عنوان رقیب جدی هیدروژن مطرح است ولی هیدروژن به دلیل سهولت تولید و استفاده با ارزش‌تر است. هیدروژن از منابع مختلف مانند هیدروکربن‌ها و مواد تجدیدپذیر زیست‌توده تولید می‌شود. یکی از روش‌های تولید هیدروژن، استفاده از کاتالیست می‌باشد [1-3]. در سال‌های اخیر، پژوهشگران به بررسی تولید هیدرون از مواد متفاوت به روش‌های کاتالیستی پرداخته‌اند [4 و 5]. یکی دیگر از منابع عمده مهم تولید هیدروژن، آب می‌باشد که به خاطر درست‌تر بودن، سهولت انبار کردن و عدم آلودگی مورد استفاده قرار می‌گیرد [6 و 7]. از این‌رو، پژوهش‌هایی برای تولید هیدروژن از آب به روش‌های مختلف انجام شده است [8-10]. در این میان، از کاتالیست‌های فلزی نیز برای تولید هیدروژن از آب استفاده شده است [11 و 12]. همچنین مطالعه‌هایی بر پایه شیمی محاسباتی برای جذب و تفکیک مولکول آب بر روی فلزاتی مثل Au(100)، Cu(110) و شکل‌های متفاوت کبالت انجام گرفته است [13-15] ولی در سال‌های اخیر استفاده از کاتالیست‌های ارزان قیمت با کارایی بالا به جای فلزهای گران‌بها و سمی رایج شده است. در این راستا، نانوکاتالیست‌ها به دلیل نسبت سطح به حجم بالا که تاثیر



شکل 1. ساختار بهینه‌شده از بالا و از روبرو، (الف) گرافن آلیبده شده با آلومینیوم و یک اتم بور (ب) گرافن آلیبده شده با آلومینیوم و دو اتم بور.

جدول 1. طول برخی پیوندهای مهم قبل و بعد از برهم کنش

Al-B-doped graphene			Al-2B-doped graphene		
پیوند	قبل از جذب	بعد از جذب	پیوند	قبل از جذب	بعد از جذب
Al-C ₁	1/763	1/881	Al-C ₁	1/769	1/905
Al-C ₂	1/760	1/881	Al-C ₂	1/740	1/872
Al-C ₃	1/760	1/873	Al-C ₃	1/771	1/939
C ₁ -C ₄	1/370	1/389	C ₁ -B ₂	1/484	1/527
B-C ₄	1/578	1/573	B ₂ -C ₄	1/526	1/520
B-C ₅	1/570	1/571	B ₁ -C ₄	1/568	1/515
C ₂ -C ₅	1/379	1/403	C ₂ -B ₁	1/4661	1/523
O-H ₁	0/971	0/971	O-H ₁	0/971	0/970
O-H ₂	0/971	0/972	O-H ₂	0/971	0/972
Al-O	-	1/940	Al-O	-	1/882

ساختارهای منفرد آب و نانوصفحه به‌دست می‌آید، برای این جذب، 65/90- کیلوکالری بر مول به‌دست آمد.

مقدارهای محاسبه‌شده انرژی جذب، تغییرهای انتالپی، انرژی آزاد گیبس و انتقال بار انجام‌شده در اثر جذب، در جدول 3 آورده شده است. همان‌طور که از این داده‌ها پیداست، تغییرهای انتالپی، انرژی آزاد گیبس برای این فرآیند به ترتیب 65/30- و 51/54- کیلوکالری بر مول است که تاییدی بر گرماده و خودبخودی بودن این فرآیند در دمای اتاق می‌باشد. برای بررسی بیشتر، احتمال جذب تعداد مولکول‌های آب بیشتر (در صورت موجودی بودن در اطراف صفحه)، جذب مولکول آب دوم در حالتی که مولکول آب اول بر روی اتم آلومینیوم نانوصفحه گرافن جذب شده بود، مورد بررسی قرار گرفت. حالت‌های ممکن جذب مولکول آب دوم بر روی موقعیت‌های مختلف بررسی شدند. نتایج نشان دادند که مولکول آب دوم بر روی نانوصفحه مورد مطالعه جذب نگرديد.

در ادامه برای درک بهتر فرآیند جذب، سطوح انرژی پتانسیل برای مولکول آب و صفحه گرافن آلیبده شده با یک اتم آلومینیوم و یک اتم بور محاسبه شد که نمودار آن‌ها به ترتیب در شکل 2 (الف) و (ب) آورده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست، اطراف اتم آلومینیوم، پتانسیل منفی و قسمت‌های دیگر دارای پتانسیل مثبت می‌باشند. برای مولکول آب نیز، اطراف اتم اکسیژن دارای پتانسیل قوی مثبت و اطراف اتم‌های هیدروژن دارای پتانسیل منفی می‌باشد و این موجب می‌شود برهمکنش قوی بین اتم اکسیژن مولکول آب و اتم آلومینیوم نانوصفحه مورد بررسی وجود داشته باشد. این برهمکنش، در نمودار سطوح انرژی پتانسیل مربوط به برهمکنش مولکول آب و نانوصفحه که در شکل 3 (الف) نمایش داده شده است، نمایان است.

برای مطالعه بیشتر فرآیند جذب مولکول آب بر روی نانوصفحه گرافن آلیبده شده با یک اتم آلومینیوم و یک اتم بور، چگالی حالت‌های نانوصفحه قبل و بعد فرآیند جذب بررسی شد. اختلاف انرژی هومو و لومو برای نانوصفحه، برابر 3/17 الکترون ولت به‌دست آمد که بعد از جذب یک مولکول آب، این مقدار به 3/2 الکترون ولت افزایش یافت که نشانگر حساس بودن این نانوصفحه نسبت به مولکول آب می‌باشد.

جذب مولکول آب بر روی گرافن آلیبده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور. در ادامه، ساختار گرافن آلیبده شده با آلومینیوم و دو اتم بور در موقعیت متنا نسبت به اتم آلومینیوم از نظر انرژی بهینه شد. برهمکنش و فرآیند جذب مولکول آب بر روی موقعیت‌های مختلف این نانوصفحه هم بررسی گردید. از بین حالت‌های مختلفی که امکان جذب آن‌ها بررسی شد، تنها جذب از طریق اتم اکسیژن آب بر روی اتم آلومینیوم انجام شد (در فاصله 1/882 آنگستروم) که نشانگر قوی‌تر بودن برهمکنش نسبت به پیکربندی گفته‌شده در بخش قبلی می‌باشد. برخی از طول پیوندهای درگیر در این برهمکنش در جدول 1 آورده شده است. همان‌گونه که از داده‌های جدول پیداست، طول پیوند C-Al با جذب مولکول آب افزایش یافته است. برای نمونه، طول پیوند C₂-Al از حدود 1/769 به 1/905 آنگستروم افزایش یافته است. همچنین زاویه C₁-Al-C₂ نیز از 117/17 به 99/80 درجه کاهش یافته است که این همان تغییر هیبرید اتم آلومینیوم از sp^2 به sp^3 می‌باشد. طول دیگر پیوندها و دیگر زاویه‌های مهم نیز هم‌راستا با این فرآیند جذب تغییر کرده‌اند که در جدول‌های 1 و 2 فهرست شده‌اند. انرژی کرده‌اند که در جدول‌های 1 و 2 فهرست شده‌اند. انرژی جذب، برای

که (آب + گرافن آلیبده شده) انرژی مربوط به صفحه گرافن آلیبده شده با آلومینیوم و بور برای هر یک از ساختارهای مورد بررسی بعد از جذب مولکول آب می‌باشد، گرافن آلیبده شده، انرژی مربوط به صفحه گرافن آلیبده شده با آلومینیوم و بور قبل از برهمکنش با مولکول آب و آب، انرژی مربوط به مولکول آب منفرد می‌باشد.

نتایج و بحث

جذب مولکول‌های آب از جهت‌های متفاوت بر روی اتم آلومینیوم، بور و کربن با استفاده از محاسبه‌های نظریه تابعی چگالی بررسی شد. که در انتها، مولکول آب از طرف اتم اکسیژن بر روی اتم آلومینیوم جذب شد ولی برهمکنشی برای قسمت‌های دیگر مولکول آب و گرافن آلیبده شده مشاهده نشد. به عبارت دیگر، مولکول آب از جهت اتم هیدروژن جذب هیچ یک از قسمت‌های نانوصفحه مانند روی اتم کربن، اتم بور، اتم آلومینیوم و وسط حلقه شش‌ضلعی نشد. همچنین، مولکول آب از طرف اتم اکسیژن نیز بر روی هیچ کدام از اتم‌های کربن، بور و وسط حلقه شش‌ضلعی جذب نشد و تنها بر روی اتم آلومینیوم جذب انجام گرفت. سپس، تفکیک مولکول آب بر روی سطح نانوکاتالیست مربوطه و جدا کردن اتم‌های هیدروژن از آب و جذب آن‌ها بر روی سطح نانوکاتالیست ارزیابی شد. سنجش‌های ترمودینامیکی مانند تغییرهای انرژی آزاد گیبس، تغییرهای انتالپی و انرژی واکنش برای هر یک از مرحله‌ها بررسی شدند. برای درک بهتر فرآیند جذب، سطوح انرژی پتانسیل برخی پیکربندی‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. در بخش‌های بعدی، به روند جذب و تفکیک مولکول آب بر روی نانوکاتالیست گرافن آلیبده شده با یک اتم آلومینیوم و یک اتم بور و همچنین گرافن آلیبده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور می‌پردازیم.

جذب مولکول آب

جذب مولکول آب بر روی گرافن آلیبده شده با یک اتم آلومینیوم و یک اتم بور. در این مرحله، بعد از سنتز رایانه‌ای گرافن آلیبده شده با آلومینیوم و بور در موقعیت پارا، ساختار مربوطه از نظر انرژی بهینه شد. همچنین، مولکول آب نیز به‌صورت مجزا از نظر انرژی بهینه شد. طول پیوند O-H برای مولکول آب بهینه‌شده 0/971 آنگستروم و طول پیوند C₁-Al برای نانوصفحه مورد بررسی، 1/763 آنگستروم به‌دست آمد. برهمکنش و فرآیند جذب مولکول آب بر روی موقعیت‌های مختلف نانو صفحه بررسی شد. از بین حالت‌های مختلفی که امکان جذب آن‌ها مطالعه شد، تنها جذب از طریق اتم اکسیژن آب بر روی اتم آلومینیوم انجام گرفت و در فاصله 1/940 آنگستروم قرار گرفت. برخی از طول پیوندهای درگیر در این برهمکنش، در جدول 1 آورده شده است. همان‌طور که از داده‌های جدول پیداست، طول پیوند C₁-Al در اثر جذب شدن مولکول آب از حدود 1/763 به 1/881 آنگستروم افزایش و زاویه C₁-Al-C₂ از 125/12 به 109/51 درجه کاهش یافته است که این تغییر شکل بیانگر تغییر هیبرید اتم آلومینیوم از sp^2 به sp^3 و همچنین، نشان-دهنده جذب مولکول آب بر روی اتم آلومینیوم صفحه گرافن آلیبده شده می‌باشد. طول پیوندها و زاویه‌های مهم دیگر برای این برهمکنش در جدول‌های 1 و 2 آورده شده است. انرژی جذب که از اختلاف بین انرژی ساختار مولکول آب جذب شده بر روی نانوصفحه و مجموع انرژی

جدول 2. برخی از زاویه‌های مهم قبل و بعد از برهم کنش

Al-B-doped graphene			Al-2B-doped graphene		
زاویه	قبل از جذب	بعد از جذب	زاویه	قبل از جذب	بعد از جذب
C ₃ -Al-C ₁	118/80	103/40	C ₃ -Al-C ₁	117/17	99/80
C ₁ -Al-C ₂	125/12	109/51	C ₁ -Al-C ₂	127/80	112/46
Al-C ₂ -C ₅	111/53	116/02	Al-C ₂ -B ₁	108/39	113/21
C ₄ -B-C ₅	129/28	127/10	B ₂ -C ₄ -B ₁	127/28	124/05
Al-O-H ₁	-	126/30	Al-O-H ₁	-	126/78
Al-O-H ₂	-	119/14	Al-O-H ₂	-	118/42
H ₁ -O-H ₁	35/18	32/74	H ₁ -O-H ₂	35/18	32/64

جدول 3. انرژی جذب، تغییرهای انرژی آزاد گیبس، تغییرهای آنتالپی و انتقال بار محاسبه‌شده مربوط به برهم کنش مولکول آب و صفحه گرافنی آلائیده شده با یک اتم بور و یک اتم آلومینیوم و صفحه گرافنی آلائیده شده با دو اتم بور و یک اتم آلومینیوم

ساختار	E _{ad} (kcal mol ⁻¹)	ΔG ₂₉₈ (kcal mol ⁻¹)	ΔH ₂₉₈ (kcal mol ⁻¹)	q _{CT} (e)
Al-B-doped graphene	-65/899	-51/542	-65/296	0/170
Al-2B-doped graphene	-80/818	-65/490	-78/616	0/170

می‌باشد. این برهمکنش را می‌توان در نمودار سطوح انرژی پتانسیل مربوط به برهمکنش مولکول آب و نانوصفحه که در شکل 3(ب) نمایش داده شده است، مشاهده کرد.

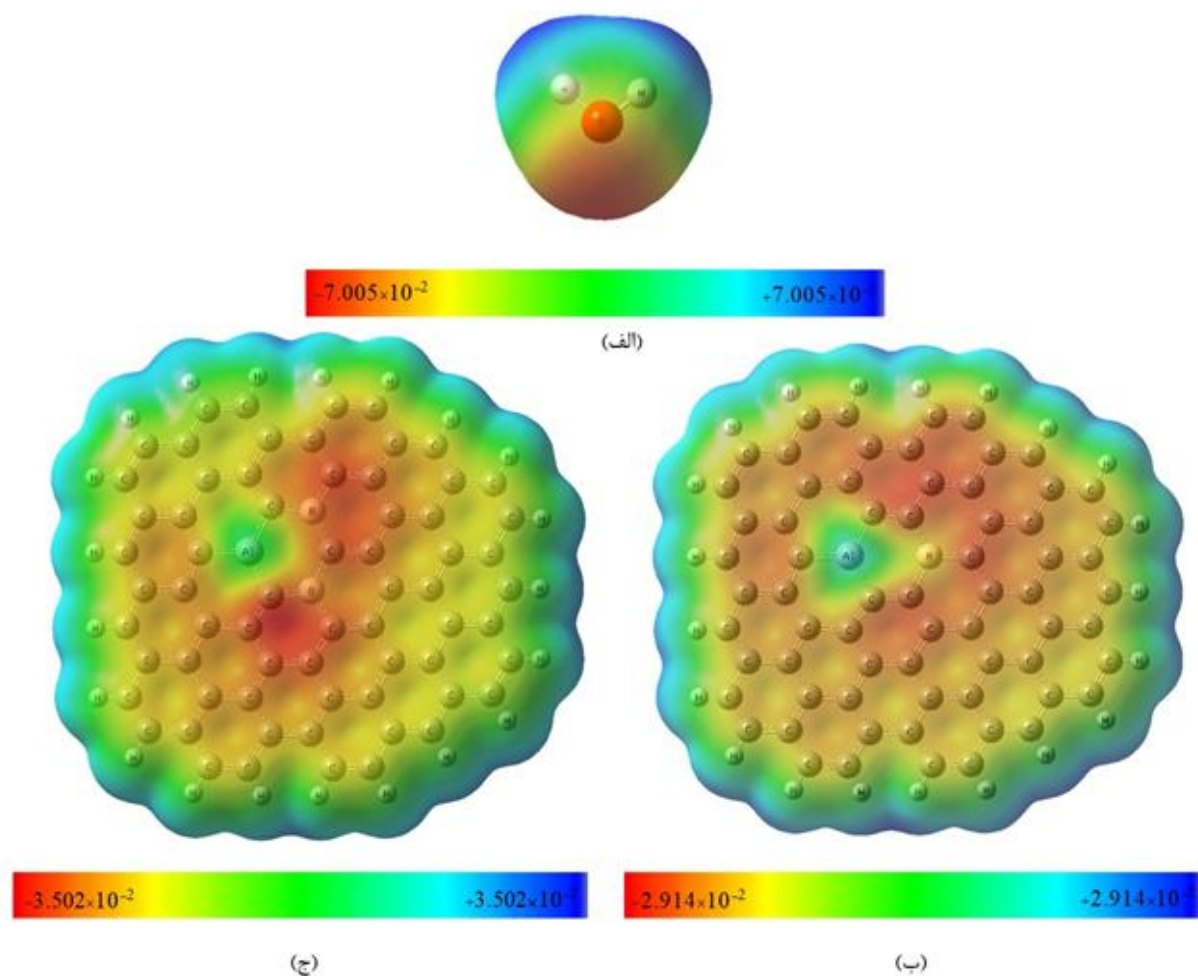
چگالی حالت‌های نانوصفحه آلائیده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور قبل و بعد از فرآیند جذب مولکول آب نیز بررسی شد. نمودارهای چگالی حالت‌ها برای این دو پیکربندی در شکل 4 آورده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، اختلاف انرژی هومو و لومو برای این نانوصفحه با جذب یک مولکول آب از 2/37 به 2/47 الکترون ولت افزایش یافته است که نشانگر حساس بودن نانوصفحه مورد بررسی نسبت به مولکول آب می‌باشد. میزان حساسیت این نانوصفحه در مقایسه با نانوصفحه مورد بررسی در بخش قبل بیشتر می‌باشد که چنین نتیجه‌ای بیانگر این است که می‌توان این نانوصفحه را به عنوان حسگر در نظر گرفت.

واجذب مولکول آب

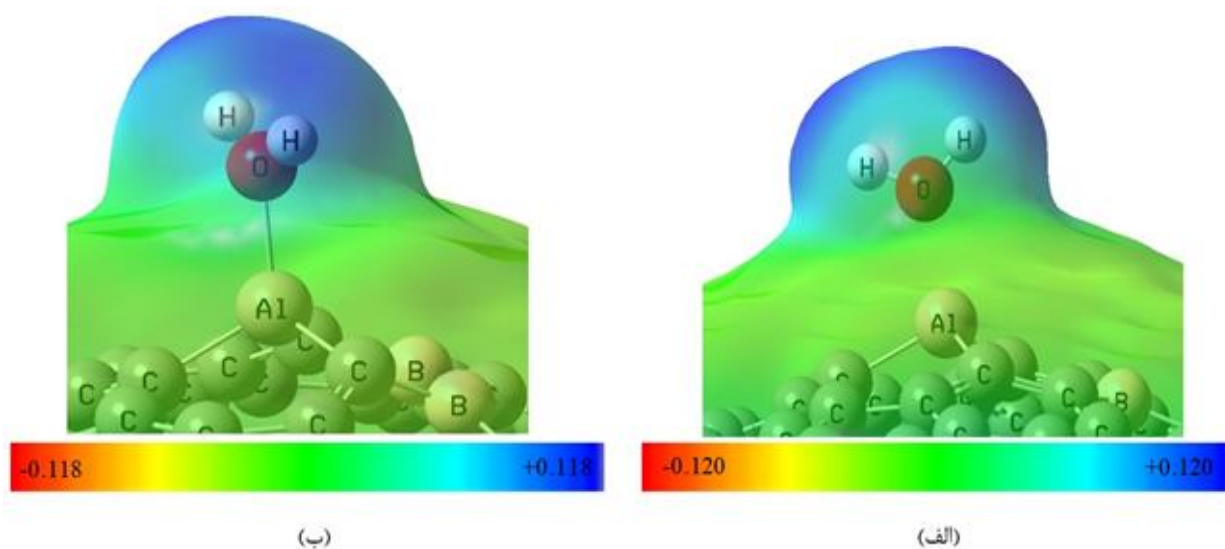
واجذب مولکول آب بر روی گرافن آلائیده شده با یک اتم آلومینیوم و یک اتم بور. بس از جذب مولکول آب بر روی گرافن آلائیده شده با یک اتم آلومینیوم و یک اتم بور، واجذب آن مورد بررسی قرار گرفت.

این برهمکنش 80/818- کیلوکالری برمول به‌دست آمد که نشان دهنده قوی بودن برهمکنش نسبت به پیکربندی مورد مطالعه در بخش قبل و نیز خودبخودی بودن فرآیند در دمای اتاق می‌باشد. از جدول 3 می‌توان دید که تغییرهای آنتالپی، انرژی آزاد گیبس برای این فرآیند به ترتیب 78/616- و 65/490- کیلوکالری برمول است که این نیز تأییدی بر گرماده بودن و خودبخودی بودن این فرآیند در دمای اتاق می‌باشد. حالت‌های ممکن جذب مولکول آب دوم بر روی موقعیت‌های مختلف این نانوصفحه نیز بررسی شد. یافته‌ها مانند یافته‌های نانوصفحه مورد مطالعه در بخش قبل و نشانگر جذب نشدن مولکول آب دوم بود.

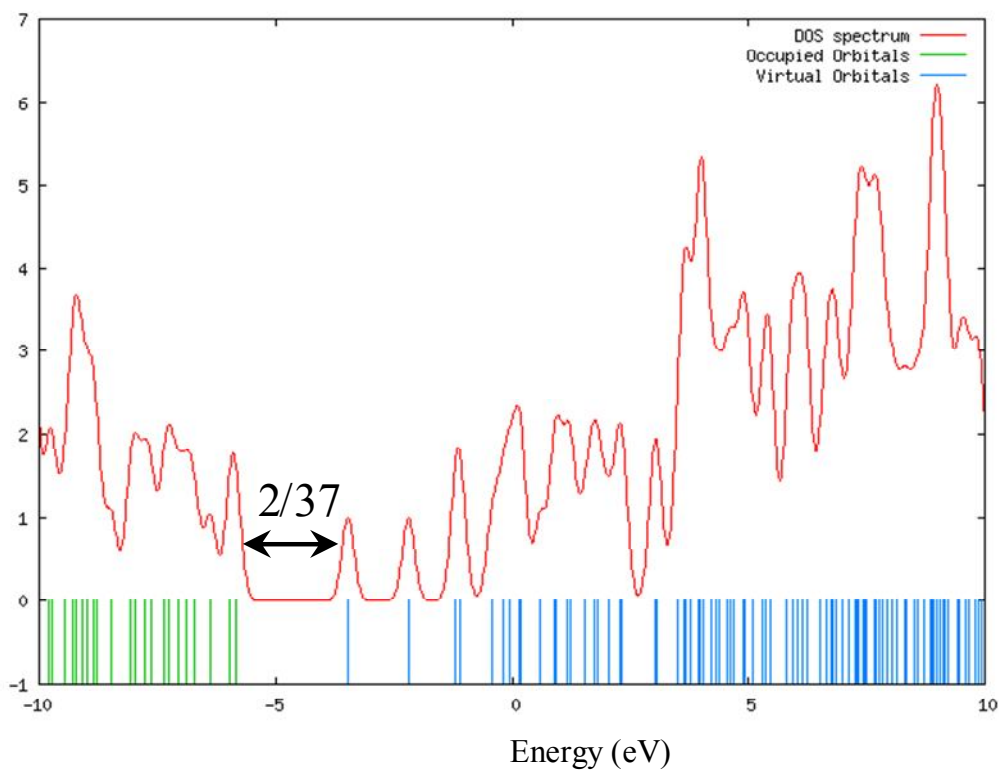
سطوح انرژی پتانسیل برای صفحه گرافن آلائیده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور نیز محاسبه شد که نمودار آن در شکل 2 (ج) آورده شده است. با مطالعه سطوح انرژی پتانسیل صفحه گرافن آلائیده شده و مولکول آب، تنها برهمکنش ممکن قابل پیش‌بینی، همان برهمکنش اتم اکسیژن مولکول آب و اتم آلومینیوم صفحه گرافن آلائیده شده می‌باشد چراکه برای مولکول آب، تنها اطراف اتم اکسیژن دارای پتانسیل قوی منفی و برای نانوصفحه، تنها اطراف اتم آلومینیوم دارای پتانسیل مثبت می‌باشد، هرچند میزان این اختلاف پتانسیل بین اکسیژن مولکول آب و اتم آلومینیوم نانوصفحه در این بخش نسبت به نانوصفحه بخش قبل، کمتر



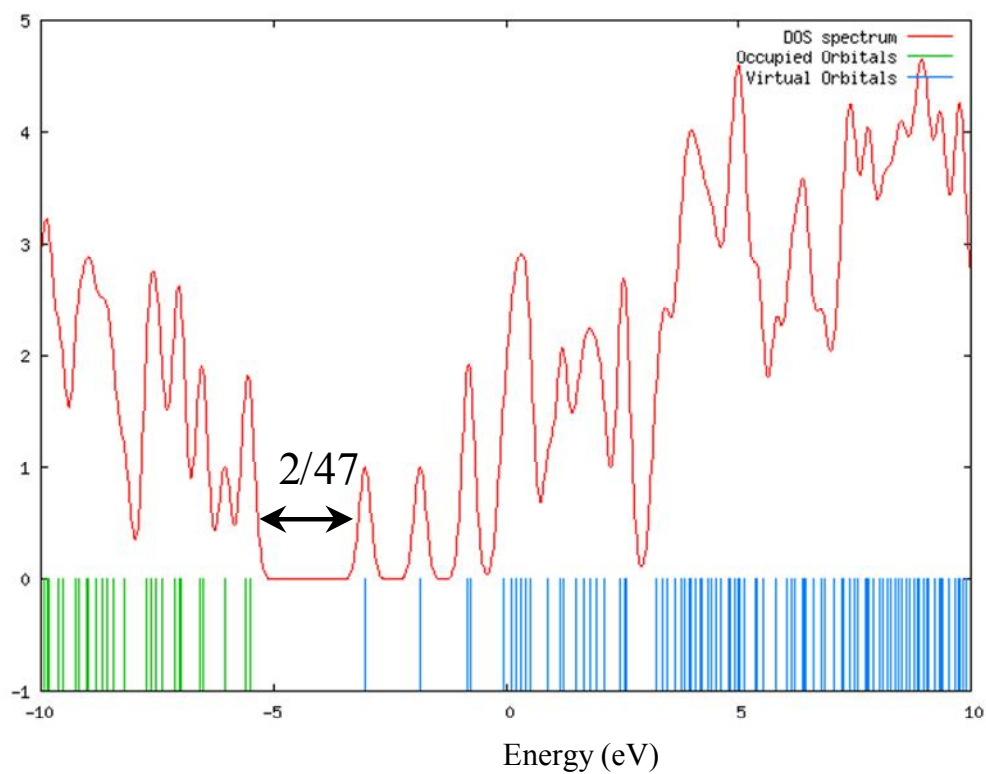
شکل 2. نمودار سطوح پتانسیل الکتروستاتیک (الف) آب، (ب) گرافن آلیبد شده با آلومینیوم و یک اتم بور (ج) گرافن آلیبد شده با آلومینیوم و دو اتم بور.



شکل 3. نمودار سطوح پتانسیل الکتروستاتیک جذب مولکول آب بر روی (الف) گرافن آلیبد شده با آلومینیوم و یک اتم بور (ب) گرافن آلیبد شده با آلومینیوم و دو اتم بور.



(الف)



(ب)

شکل 4. نمودار چگالی حالت‌ها برای (الف) گرافن آلیبده شده با آلومینیوم و دو اتم بور (ب) گرافن آلیبده شده با آلومینیوم و دو اتم بور با مولکول آب جذب شده بر روی آن.



انرژی فعالساز (E_{act})، بسامد موهومی (ν) و سنجه‌های ترمودینامیکی در جدول 4 آورده شده است. روند واکنش برای این نانوصفحه هم همانند نانوصفحه بخش قبل می‌باشد. تنها اختلاف در این است که در مرحله تفکیک هیدروژن دوم برای این نانوصفحه، برخلاف نانو ساختار قبلی، هیدروژن بر روی اتم کربن در موقعیت اورتو نسبت به اتم آلومینیوم جذب شد. انرژی لازم برای کشیده شدن یک پیوند O-H مولکول H_2O و به دنبال آن تبدیل به OH، 20/321 کیلوکالری بر مول می‌باشد که اختلاف ناچیزی با انجام این فرآیند بر روی نانوصفحه قبلی دارد. در حالت گذار این مرحله (TS1) طول پیوند O-HI از 0/971 به 1/217 آنگستروم افزایش و فاصله اتم O مولکول آب با Al صفحه از 1/940 به 1/845 کاهش پیدا کرده است (شکل 5). در حد واسط P2، طول پیوند تازه تشکیل شده C1-HI و Al-O به ترتیب 1/109 و 1/729 آنگستروم می‌باشد. سطح انرژی حدواسط به دست آمده (P2)، 1/02 کیلوکالری بر مول بالاتر از P1 می‌باشد. این مقدار انرژی در مقایسه با مقدار انرژی لازم در همین مرحله از واکنش بر روی نانوصفحه بخش قبلی خیلی پایین می‌باشد. بسامد موهومی مربوط به ارتعاش کششی O-HI بر روی نانوصفحه مورد نظر 1337/479 - بر سانتی متر به دست آمد.

در مرحله بعد اتم هیدروژن گروه OH کنده می‌شود. همان‌طور که در شکل 7 و جدول 4 می‌توان دید، برای کنده شدن H_2 از OH پیوند یافته بر روی گرافن آلاییده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور، مقدار 76/772 کیلو کالری بر مول انرژی لازم است. این مقدار انرژی به اندازه حدود 12 کیلو کالری بر مول کمتر از زمانی است که نانوصفحه فقط با یک اتم بور علاوه بر اتم آلومینیوم آلاییده شده بود. در حالت گذار TS2، با افزایش طول پیوند O-H2 به 1/536 آنگستروم، فاصله اتم O با اتم Al صفحه به 1/820 آنگستروم می‌رسد. بسامد موهومی مربوط به ارتعاش کششی O-H2 بر روی این نانوصفحه، 1524/263 - بر سانتی متر به دست آمد. هر دو مرحله کنده شدن اتم هیدروژن بر روی این نانوصفحه، گرماگیر می‌باشد. هر چند مقدار گرمای لازم برای این نانوصفحه کمتر از نانوصفحه بخش قبل می‌باشد. با مقایسه سنجه‌های ترمودینامیکی فهرست شده در جدول 4 می‌توان این اختلاف را به صورت دیگری دید. چرا که مرحله شکسته شدن هیدروژن اول برای این نانوصفحه خودبخودی می‌باشد و انرژی لازم در مرحله شکسته شدن هیدروژن دوم نیز کمتر از نصف مرحله مشابه با نانوصفحه بخش قبل می‌باشد.

نمودار مسیر واکنش برای تفکیک مولکول آب بر روی هر دو نانوصفحه مورد مطالعه قرار گرفته در شکل 6 آورده شده است که به خوبی اختلاف بین آن‌ها را نمایش می‌دهد.

نتیجه گیری

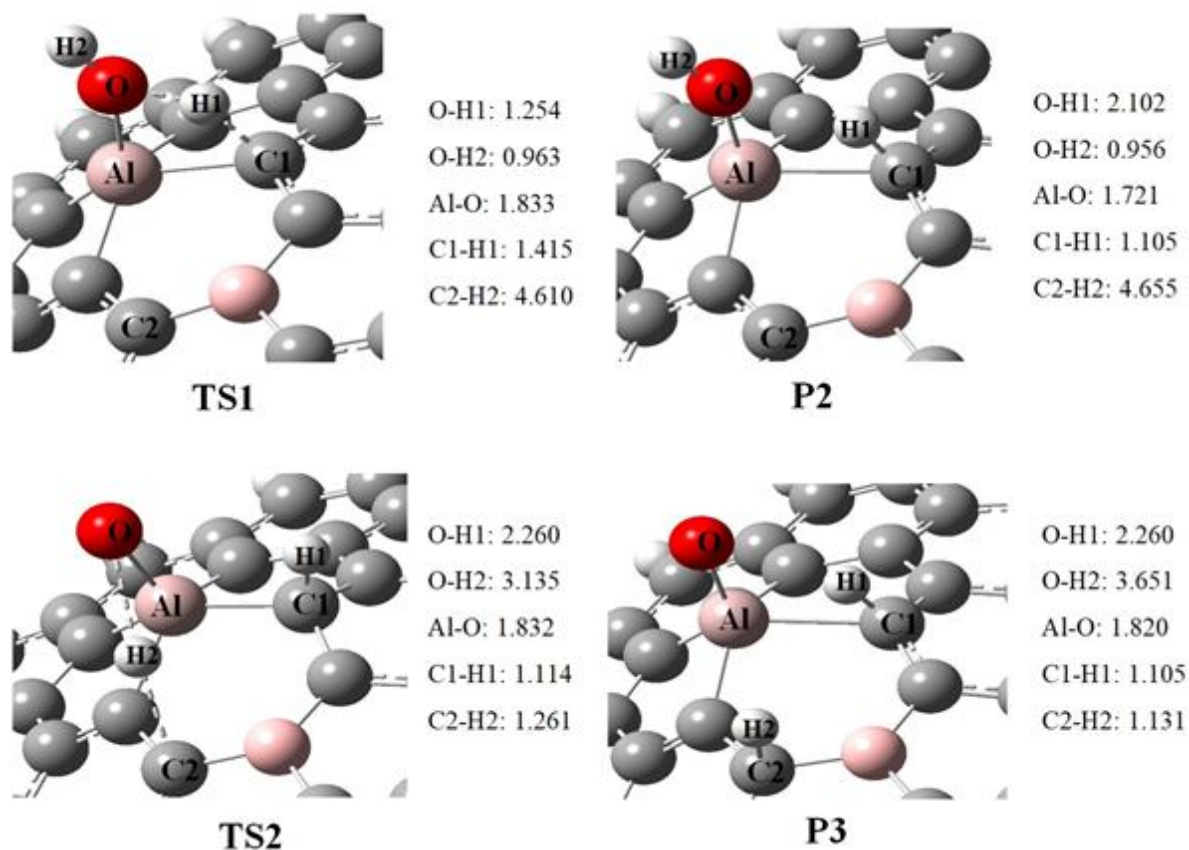
با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی، جذب و به دنبال آن واکنش مولکول‌های آب بر روی گرافن آلاییده شده با یک اتم آلومینیوم و یک اتم بور در موقعیت پارا و گرافن آلاییده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور در موقعیت متا نسبت به اتم آلومینیوم بررسی شد. تنها یک مولکول آب بر روی نانوصفحه‌های مورد بررسی جذب شد و از بین حالت‌های ممکن فقط جذب از طریق اتم اکسیژن مولکول آب بر روی اتم آلومینیوم از موقعیت‌های مختلف روی نانوصفحه‌های گفته شده، انجام شد. هر چند مولکول آب بر روی اتم‌های بور دو نانوصفحه، جذب نشد، ولی تأثیر تعداد

مولکول‌های آب می‌توانند هم‌زمان واکنش شده و با طی مرحله‌هایی به حدواسط و محصول‌ها تفکیک شوند. از آنجا که مولکول آب دو پیوند O-H دارد، مرحله‌های واکنش شامل شکستن این پیوندها خواهد بود. پیکربندی مولکول آب جذب شده روی نانوصفحه به عنوان حالت اولیه (P1) در نظر گرفته می‌شود. انواع حدواسط‌های ممکن نیز در نظر گرفته می‌شود که در شکل 5 آورده شده است. انرژی فعالساز (E_{act})، فرکانس موهومی (ν) و پارامترهای ترمودینامیکی مثل تغییرات انتالپی، تغییرات انرژی آزاد گیبس و انرژی واکنش برای این مسیر واکنش تفکیک در جدول 4 آورده شده است. مسیر واکنش با کشیده شدن یک پیوند O-H مولکول H_2O و به دنبال آن تبدیل به OH شروع می‌شود. انرژی لازم برای این مرحله 20/114 کیلوکالری بر مول می‌باشد که این مقدار انرژی در مقایسه با انرژی فعالساز بدون حضور کاتالیست (119/50 کیلوکالری بر مول) خیلی ناچیز می‌باشد [27]. همچنین در مقایسه با نتایج به دست آمده از واکنش مولکول آب در حضور کاتالیست کیالت (20/293 کیلوکالری بر مول)، انرژی فعالساز به همان مقدار کاهش داشته است [15]. همان‌طور که در شکل 5 می‌توان دید، در حالت گذار این مرحله (TS1) طول پیوند O-HI از 0/971 به 1/254 آنگستروم افزایش و فاصله اتم O مولکول آب با Al نانوصفحه از 1/940 به 1/833 آنگستروم کاهش یافته است. به محض شکسته شدن پیوند O-HI، حدواسط P2 به دست می‌آید. در حدواسط P2، طول پیوندهای تازه تشکیل شده C1-HI و Al-O به ترتیب 1/105 و 1/721 آنگستروم می‌باشند.

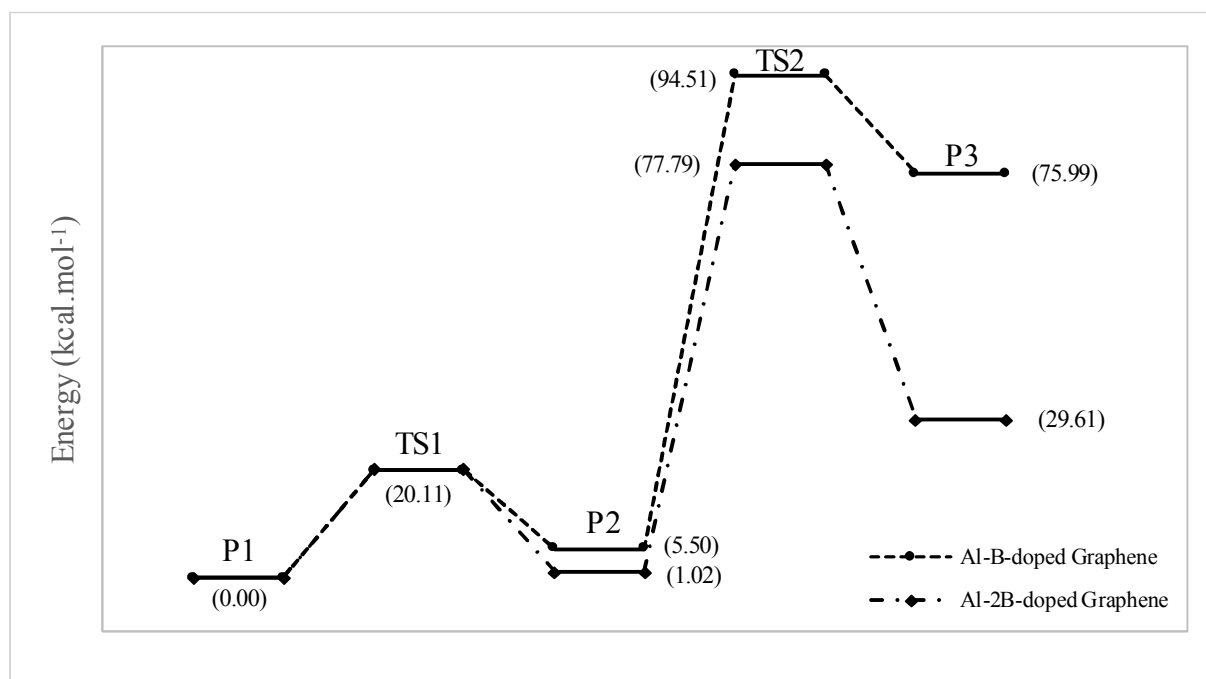
سطح انرژی حدواسط به دست آمده P2، 5/50 کیلوکالری بر مول بالاتر از P1 می‌باشد. بسامد موهومی مربوط به ارتعاش کششی O-HI بر روی نانوصفحه مورد نظر 1202/589 - بر سانتی متر به دست آمد. در گام بعد، امکان کنده شدن اتم هیدروژن گروه OH پیوند یافته به صفحه مورد بررسی می‌شود. همان‌طور که در شکل 6 و جدول 4 می‌توان دید، برای کنده شدن H_2 از OH پیوند یافته بر روی گرافن آلاییده شده با یک اتم آلومینیوم و یک اتم بور، مقدار 89/013 کیلو کالری بر مول انرژی لازم است.

در حالت گذار TS2، با افزایش طول پیوند O-H2 به 1/536 آنگستروم، فاصله اتم O با اتم Al صفحه به 1/832 آنگستروم می‌رسد. گفتنی است که هیدروژن دوم بعد از کنده شدن برخلاف انتظار، بر روی اتم کربن در موقعیت اورتو نسبت به اتم آلومینیوم جذب نشد و جذب اتم کربن در موقعیت متا شد. بسامد موهومی مربوط به ارتعاش کششی O-H2 بر روی این نانوصفحه، 874/486 - بر سانتی متر به دست آمد. هر دو مرحله کنده شدن اتم هیدروژن بر روی این نانوصفحه گرماگیر می‌باشد. سنجه‌های ترمودینامیکی فهرست شده در جدول 4 نشان‌دهنده غیرخودبخودی بودن این مسیر واکنش می‌باشد.

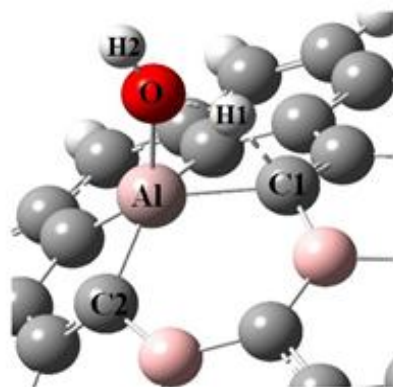
واکنش مولکول آب بر روی گرافن آلاییده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور. پس از جذب مولکول آب بر روی گرافن آلاییده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور، واکنش آن بررسی شد. واکنش مولکول آب طی مرحله‌هایی به حدواسط و محصول‌های ممکن، انجام شد. بار دیگر شکسته شدن دو پیوند O-H در مولکول آب در مرحله‌های تفکیک در نظر گرفته می‌شود. پیکربندی اولیه P1 را برای ساختار مولکول آب جذب شده روی نانوصفحه در نظر می‌گیریم. انواع حدواسط‌های ممکن در نظر گرفته شده نیز در شکل 7 آورده شده است. برای این مسیر واکنش واکنش و جذب،



شکل 5. ساختارهای حدواسط بهینه‌شده واجذب مولکول آب بر روی نانوصفحه گرافن آلاییده شده با یک اتم آلومینیوم و یک اتم بور. (تمامی فاصله‌ها بر حسب آنگستروم می‌باشند).

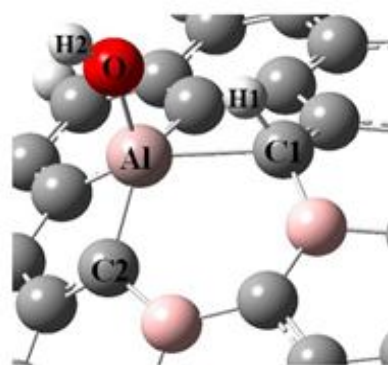


شکل 6. نمودار واجذب مولکول آب بر روی گرافن آلاییده شده با آلومینیوم و یک اتم بور و گرافن آلاییده شده با آلومینیوم و دو اتم بور.



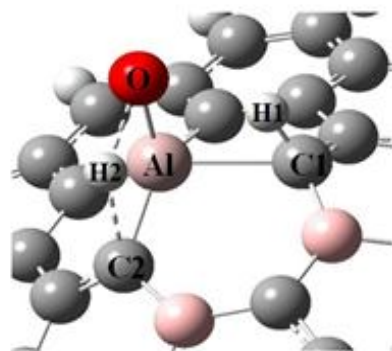
TS1

O-H1: 1.217
O-H2: 0.964
Al-O: 1.845
C1-H1: 1.464
C2-H2: 4.133



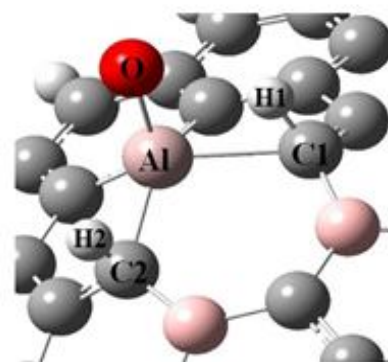
P2

O-H1: 2.130
O-H2: 0.958
Al-O: 1.729
C1-H1: 1.109
C2-H2: 3.816



TS2

O-H1: 3.190
O-H2: 1.536
Al-O: 1.820
C1-H1: 1.141
C2-H2: 1.389



P3

O-H1: 3.031
O-H2: 3.709
Al-O: 1.656
C1-H1: 1.125
C2-H2: 1.110

شکل 7. ساختارهای حد واسطه بهینه شده تفکیک مولکول آب بر روی نانوصفحه گرافن آلاییده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور. (تمامی فاصله‌ها بر حسب آنگستروم می‌باشند).

جدول 4. انرژی فعال‌سازی، بسامد موهومی، انرژی واکنش، تغییرهای انرژی آزاد گیبس و تغییرهای آنتالپی محاسبه‌شده مربوط به برهمکنش مولکول آب و صفحه گرافنی آلاییده شده با یک اتم بور و یک اتم آلومینیوم و صفحه گرافنی آلاییده شده با دو اتم بور و یک اتم آلومینیوم

ساختار	فرآیند	E_{act} (kcal mol^{-1})	ν (cm^{-1})	ΔE (kcal mol^{-1})	ΔG_{298} (kcal mol^{-1})	ΔH_{298} (kcal mol^{-1})
Al-B-doped graphene	P1→P2	20/114	/589 -1202	5/497	6/130	5/280
	P2→P3	89/013	-874/486	70/491	69/691	69/600
Al-2B- doped graphene	P1→P2	20/321	/497 -1337	1/017	-0/437	-0/253
	P2→P3	76/772	/263 -1524	28/590	30/165	30/208

- 16) M. Jacoby, C&EN Global Enterp. 96 (2018) 8.
- 17) Y. Li, L.A. Zhang, Y. Qin, F. Chu, Y. Kong, Y. Tao, Y. Li, Y. Bu, D. Ding, M. Liu, ACS Catal. 8 (2018) 5714.
- 18) S. Osuna, M. Torrent-Sucarrat, M. Solà, P. Geerlings, C.P. Ewels, G.V. Lier, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 3340.
- 19) W. Xiong, F. Du, Y. Liu, A. Perez, M. Supp, T.S. Ramakrishnan, L. Dai, L. Jiang, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 15839.
- 20) S.Sh. Vedaei, E. Nadimi, Appl. Surf. Sci. 470 (2019) 933.
- 21) G. Woo, K.G. Kim, Curr. Appl. Phys. 19 (2019) 675.
- 22) T.-L. Wu, C.-H. Yeh, W.-T. Hsiao, P.-Y. Huang, M.-J. Huang, Y.-H. Chiang, C.-H. Cheng, R.-S. Liu, P.-W. Chiu, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 14998.
- 23) Y. Wang, Y. Shao, D.W. Matson, J. Li, Y. Lin, ACS Nano 4 (2010) 1790.
- 24) D.Y. Usachov, A.V. Fedorov, O.Y. Vilkov, A.E. Petukhov, A.G. Rybkin, A. Ernst, M.M. Otrokov, E.V. Chulkov, I.I. Ogorodnikov, M.V. Kuznetsov, L.V. Yashina, E.Y. Kataev, A.V. Erofeevskaya, V.Y. Voroshnin, V.K. Adamchuk, C. Laubschat, D.V. Vyalikh, Nano Lett. 16 (2016) 4535.
- 25) I. Maity, K. Ghosh, H. Rahaman, P. Bhattacharyya, IEEE. T. Device Mat. Re. 17 (2017) 738.
- 26) M.D. Esrafil, R. Nurazar, E. Vessally, Int. J. Quantum Chem. 115 (2015) 1153.
- 27) M. Samadzadeh, A.P. Ahmadi, S.F. Rastegar, Chinese Chem. Lett. 26 (2015) 1042.
- 28) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, و موقعیت آن‌ها نسبت به اتم آلومینیوم مشهود بود. مطالعه سطوح انرژی پتانسیل مربوط به مولکول آب و نانوصفحه‌های گفته شده، نیز این نتیجه را تأیید می‌کنند. برای هر دو نانوصفحه فرآیند جذب خودبخودی و از نوع شیمیایی بود. همچنین، تغییر آنتالپی محاسبه شده نشان داد که فرآیند تفکیک آب که در دو مرحله با شکستن دو اتم هیدروژن مولکول آب انجام می‌شود، فرآیندی گرماگیر می‌باشد. هرچند انرژی فعال‌سازی به دست آمده نشان داد که مقدار انرژی لازم برای این تفکیک بر روی نانوصفحه آلاینده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور کمتر از نصف انرژی لازم با نانوصفحه دیگر می‌باشد. از طرفی، تغییرهای انرژی آزاد گیبس محاسبه شده نشان می‌دهد که مرحله اول تفکیک آب نیز بر روی نانوصفحه آلاینده شده با یک اتم آلومینیوم و دو اتم بور خودبخودی و گرماده است.
- مراجع**
- 1) M. Myint, Y. Yan, J.G. Chen, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 11340.
 - 2) A. Mukherji, B. Seger, G.Q. Lu, L. Wang, ACS Nano 5 (2011) 3483.
 - 3) Y. Ge, Z.H. Shah, X.-J. Lin, R. Lu, Z. Liao, S. Zhang, ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 1675.
 - 4) C.T. Vo, L.K. Huynh, J.Y. Hung, J.-C. Jiang, Appl. Surf. Sci. 280 (2013) 219.
 - 5) M.D. Esrafil, R. Nurazar, Superlattices and Microstructures 67 (2014) 54.
 - 6) Z. Wang, X. Yang, T. Yang, Y. Zhao, F. Wang, Y. Chen, J.H. Zeng, C. Yan, F. Huang, J.-X. Jiang, ACS Catal. 8 (2018) 8590.
 - 7) L. Wang, M.Z. Ertem, R. Kanega, K. Murata, D.J. Szalda, J.T. Muckerman, E. Fujita, Y. Himeda, ACS Catal. 8 (2018) 8600.
 - 8) R. Bhosale, S. Kelkar, G. Parte, R. Fernandes, D. Kothari, S. Ogale, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 20053.
 - 9) Y. Sun, C. Liu, D.C. Grauer, J. Yano, J.R. Long, P. Yang, C.J. Chang, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 17699.
 - 10) M. Jacoby, Chem. Eng. News 87 (2009) 7.
 - 11) S. Fang, Z. Sun, Y.H. Hu, ACS Catal. 9 (2019) 5047.
 - 12) M.Y. Zu, P.F. Liu, C. Wang, Y. Wang, L.R. Zheng, B. Zhang, H. Zhao, H.G. Yang, ACS Energy Lett. 3 (2018) 78.
 - 13) Z. Jiang, M. Li, T. Yan, T. Fang, Appl. Surf. Sci. 315 (2014) 16.
 - 14) R.P. Ren, Y.C. Zhang, S. Liu, Z.J. Zuo, Y.K. Lv, Int. J. Hydrog. Energy 41 (2016) 2411.
 - 15) F.F. Ma, S. H. Ma, Z. Y. Jiao, X. Q. Dai, Appl. Surf. Sci. 384 (2016) 10.



قنبری و .../جلد سوم، شماره دوم، سال 1399

C پژوهش
های
R شیمی

2009.
29) L. Clarizia, D. Russo, I.D. Somma, R. Andreozzi, R. Marotta, *Energies* 10 (2017) 1624.

V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. Gaussian 09. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA,