پژوهش های شیمی
C
R

فعال‌سازی و تفکیک مولکول اکسیژن بر روی متالو بوروسفرن‌های M_2B_{18} فرفره‌ای شکل

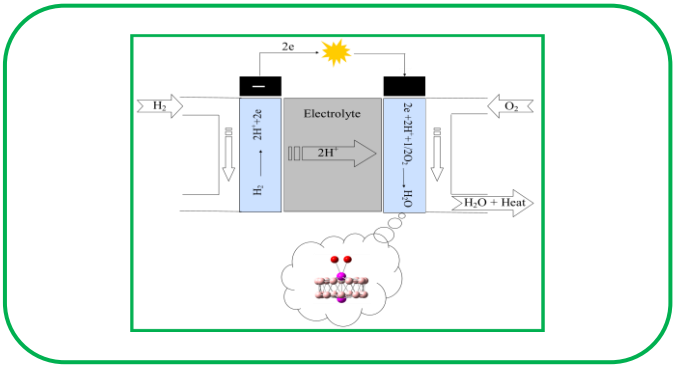
اکبر امیدوار* و طاهره قائد شرف

گروه شیمی‌فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۲۳ تیر ۱۴۰۴ **تاریخ پذیرش: ۱۶ آبان ۱۴۰۴**

چکیده: در یک مطالعه نظری با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT)، ما موفق به طراحی مجموعه‌ای از کلاسترهای بور M_2B_{18} فرفره‌ای شکل (teetotum-shaped) شامل $[Rh_2B_{18}]$، $[Pd_2B_{18}]^{2+}$، $[Ir_2B_{18}]$ و $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ به عنوان کاتالیزورهای فعال‌سازی مولکول اکسیژن (O_2) شده‌ایم. یافته‌های ما نشان می‌دهد که وارد کردن دیمرهای فلزات واسطه درون کلاسترهای بور B_{18}، باعث افزایش واکنش پذیری این کلاسترهای فرفره‌ای شکل با O_2 می‌شود. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که این اثر در مورد کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ به مراتب برجسته‌تر است. محاسبات ما نشان می‌دهد که انتقال بار $0.158|e|$ از کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ به اوربیتال ضد پیوندی $2\pi^*$ اکسیژن وجود دارد. به طور کلی، واضح است که O_2 به شدت توسط کاتالیزور $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ فعال شده است. علاوه بر این، طول پیوند O_2 در پیکربندی جذب‌شده آن بر روی کلاسترهای M_2B_{18} به طور قابل توجهی از حالت گازی (۱.۲۳ آنگستروم) بلندتر است و کوچک‌ترین مقدار طول پیوند برای کمپلکس $O_2@[Pd_2B_{18}]^{2+}$ و بزرگ‌ترین مقدار آن برای کمپلکس $O_2@[Pt_2B_{18}]^{2+}$ به ترتیب برابر با ۱.۲۸ و ۱.۴۷ آنگستروم است. همچنین، سد انرژی تفکیک O_2 نشان می‌دهد که واکنش بر روی کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ از لحاظ سینیتیکی مطلوب است.

کلیدواژه: ساختار فرفره‌ای، فعال‌سازی اکسیژن، کاتالیزور، کلاستر بور، محاسبات تابعی چگالی



۱- مقدمه

فعال سازی اکسیژن در پیل سوختی مرحله‌ای کلیدی در تولید انرژی پاک است، زیرا آغازگر واکنش‌های الکتروشیمیایی در کاتد بوده و نقش تعیین‌کننده‌ای در بازده و عملکرد پیل دارد. در پیل‌های سوختی، به‌ویژه از نوع پیل سوختی غشاء تبادل پروتون، فعال سازی اکسیژن به عنوان

مرحله ابتدایی در سمت کاتد انجام می‌شود. این فرآیند شامل جذب و فعال‌سازی مولکول O_2 بر سطح کاتالیست است تا بتواند با دریافت الکترون به یون‌های هیدروکسید یا آب تبدیل شود. مولکول O_2 ابتدا به سطح کاتالیست متصل می‌شود که این مرحله به ساختار الکترونی سطح و انرژی جذب بستگی دارد. سپس، پیوند دوگانه بین اتم‌های اکسیژن باید شکسته شود تا اتم‌ها بتوانند در واکنش کاهش شرکت کنند. این مرحله معمولاً انرژی‌بر است و نیاز به کاتالیست فعال دارد. اتم‌های اکسیژن با دریافت الکترون و پروتون به آب (در محیط اسیدی) و یا یون‌های OH^- (در محیط بازی) تبدیل می‌شوند. واکنش کاهش اکسیژن یکی از کندترین مراحل در پیل‌های سوختی است و مقاومت الکتروشیمیایی بالایی دارد. بنابراین، بهبود این مرحله مستقیماً باعث افزایش توان خروجی و بازده پیل می‌شود. برای تسریع این واکنش، استفاده از کاتالیست‌های با سطح فعال بالا و انرژی جذب مناسب ضروری است [۵-۱]. در سال‌های اخیر، طیفی ازکاتالیست های مبتنی بر فلزات واسطه شامل طلا، رودیم، پلاتین و روتنیم برای واکنش فعال سازی اکسیژن و در ادامه واکنش کاهش اکسیژن در پیل سوختی غشاء تبادل پروتون، مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۰-۶]. با این حال، کاربرد عملی این فلزات گران‌بها اغلب به دلیل هزینه بالای آن‌ها در مقیاس حجیم با محدودیت مواجه است. در این میان، کاتالیست های تک اتمی (Single-atom catalysts) به عنوان یکی از جدیدترین و پربازده ترین رویکردها در کاتالیزورها شناخته می‌شوند که با بهره‌وری اتمی بالا و کارایی کاتالیزوری چشمگیر، در واکنش‌های کلیدی نظیر کاهش اکسیژن، واکنش تکامل هیدروژن و کاهش دی‌اکسید کربن عملکرد قابل توجهی از خود نشان داده‌اند [۱۴-۱۱]. علاوه بر این، کاتالیزورهای تک اتمی راهکاری کارآمد برای کاهش مصرف فلزات گران‌بها ارائه می‌دهند و مسیر را برای فرآیندهای کاتالیزوری پایدار هموار می‌سازند. با وجود عملکرد کاتالیزوری امیدوارکننده، سنتز این ترکیبات در مقیاس صنعتی با چالش‌های فنی به‌ویژه در زمینه کنترل پراکندگی اتمی و جلوگیری از تجمع سطحی همراه است. از این‌رو، طراحی و توسعه مواد پایه مناسب که بتوانند اتم‌های فلزی منفرد را پایدارسازی کنند، از اهمیت بالایی برخوردار است. در این راستا، نانوکلاسترهای بور به دلیل حالت‌های الکترونی متمایز و پایداری در محیط های مختلف، بستر مناسبی برای نگهداری اتم‌های فلزی منفرد بر سطح خود فراهم می‌کنند. به عنوان نمونه، ساختار قفس‌مانند B_{28} تزئین‌شده با فلزات مختلف شامل Li ، Na، K، Ca، Mg، Sc، Ti و Y اخیراً به عنوان گزینه‌های بالقوه برای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۵]. همچنین در مطالعه‌ای دیگر، کاربرد این نانوکلاسترها را به عنوان کاتالیزورهای الکتروشیمیایی مؤثر در واکنش تکامل هیدروژن از واکنش شکافت آب بررسی شده است. در این پژوهش، ۴۰ اتم فلزی مختلف به‌طور جداگانه بر روی ساختار قفس‌مانند B_{28} قرارگرفته اند تا عملکرد الکتروکاتالیزوری آن‌ها ارزیابی شود. در میان آن‌ها، چهار پیکربندی شامل Ge/B_{28}، Cu/B_{28}، Ni/B_{28}و Pt/B_{28} فعالیت تکامل هیدروژن برجسته‌ای نشان دادند، به‌طوری‌که مقادیر تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش تکامل هیدروژن به حدود ۰.۲ الکترون‌ولت نزدیک بود که بیانگر انرژی جذب بهینه برای هیدروژن است [۱۶]. بر این اساس، یک راهبرد طراحی کاتالیست هم‌افزا و ساده، طراحی نانومواد مبتنی بر فلز واسطه-بور با قابلیت کنترل دقیق فازهای بلوری و ساختار میان مقیاس می باشد [۱۷ و ۱۸]. این روش مسیر نوینی را برای سنتز نانومواد مبتنی بر فلز واسطه-بور با ساختار و مورفولوژی منظم در مقیاس مزو فراهم می‌سازد. در ادامه، ژانگ و همکاران با بهره‌گیری از محاسبات نظری تابع چگالی، پایدارترین ساختارهای نانوکلاسترهای Pd_xB_y با x برابر ۶، ۱۹ و ۴۴ را بررسی کرده‌اند. در این مطالعه طراحی ساختاری این نانوکلاسترها تحت شرایط اسیدی انجام و فعالیت آن‌ها را در واکنش تکامل هیدروژن ارزیابی شد. نتایج نشان داد که حضور عنصر بور در ساختارهای Pd_xB_y می‌تواند از جذب هیدروژن در پتانسیل زیر آستانه جلوگیری کرده و اتم‌های هیدروژن سطحی را برای انجام واکنش تکامل هیدروژن فعال نماید [۱۹]. بنابراین، کاتالیزورهای تک‌اتمی فلز واسطه بور با

بهره‌وری اتمی بالا، پایداری ساختاری، و هزینه کمتر، جایگزینی نوآورانه و مؤثر برای فلزات واسطه گران‌بهای سنتی مانند طلا و پلاتین در فرآیندهای الکتروشیمیایی و انرژی پاک محسوب می‌شوند [۱۲ و ۱۳]. در کاتالیزورهای تک‌اتمی، هر اتم فلز فعال است و در واکنش شرکت می‌کند. این در حالی است که در کاتالیزورهای حجیم مانند پلاتین یا طلا، تنها سطح خارجی درگیر واکنش است و بخش زیادی از ماده بدون استفاده باقی می‌ماند. در در کاتالیزورهای تک‌اتمی مبتنی بر فلز-بور، با لنگراندازی اتم‌های منفرد فلز واسطه بر روی نانوکلاسترهای بور، مصرف فلزات گران‌بها به حداقل می‌رسد. این ویژگی نه‌تنها هزینه تولید را کاهش می‌دهد، بلکه امکان توسعه صنعتی و پایدار را فراهم می‌سازد.[۱۰] نانوکلاسترهای بور به دلیل ساختار الکترونی خاص و محیط‌های هماهنگی قابل تنظیم، بستر مناسبی برای تثبیت اتم‌های فلزی منفرد فراهم می‌کنند. این امر مانع از تجمع سطحی و کاهش فعالیت کاتالیزوری می‌شود.

نانومواد مبتنی بر بور به دلیل خواص جالب خود به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۸-۲۰]. کاربردهای نانومواد مبتنی بر بور که با فلزات واسطه آلاییده شده‌اند نیز توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۳۳-۲۹]. به عنوان مثال، نانوکلاسترهای بور آلاییده شده با فلزات واسطه مختلف، مانند $Ta@B_8^-$ [۱۱]، $Ta@B_9^-$ [۱۲]، $Ta@B_{10}^-$[۱۳]، $Ta@B_{12}^-$ [۱۴]، $Co@B_{16}^-$ [۳۴]، $Rh@B_{18}^-$[۳۵]، $Ta@B_{20}^-$ [۳۶]، $Ta_2B_6^{-/0}$ [۳۷]، La_2B_8 و Pr_2B_8 [۳۸] به طور تجربی سنتز شده‌اند. اخیرا، یک دسته از نانوکلاسترهای بور فرفره‌ای شکل (B_{18}) دارای دو اتم فلز ($[Rh_2B_{18}]$، $[Pd_2B_{18}]^{2+}$، $[Ir_2B_{18}]$ و $[Pt_2B_{18}]^{2+}$) به طور موفقیت‌آمیز طراحی شده‌اند [۳۹]. با الهام ازاین یافته‌های جالب نانوکلاسترهای بور طراحی شده جدید، ما کاتالیزورهای جدیدی را برای واکنش‌های فعال‌سازی و تفکیک O_2 طراحی کرده‌ایم. واکنش کاهش اکسیژن (ORR) یک فرآیند مهم در پیل‌های سوختی است؛ با این حال، این واکنش از لحاظ سینتیکی به آرامی پیش می‌رود [۴۵-۴۰]. فرایند های فعال‌سازی و تفکیک O_2 برای تبدیل آن به H_2O در فرایندORR اهمیت دارد [۴۸-۴۶]. مطالعات نشان داده است که الکتروکاتالیزورهای مبتنی بر فلزات واسطه و بور عملکرد عالی برای ORR در پیل‌های سوختی دارند [۳۹-۳۵]. دراین مطالعه، ما کلاسترهای بور فرفره‌ای شکل را برای واکنش تجزیه O_2 مورد بررسی قرار داده ایم. بر این اساس، کلاسترهای M_2B_{18}: $[Rh_2B_{18}]$، $[Pd_2B_{18}]^{2+}$، $[Ir_2B_{18}]$ و $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ را به عنوان مدل های کاتالیزوری در نظر گرفته و محاسبات DFT را برای تعیین عامل محرک در تفکیک O_2 در سطح مولکولی انجام داده ایم.

۲-روش های محاسباتی

تمام محاسبات با روش DFT و بکار بردن تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) با استفاده از تابعی PBE [۴۹] و مجموعه پایه def2-TZVP، توسط برنامه GAUSSIAN09، انجام شده است [۵۰]. به دلیل محدودیت‌های تابع PBE در توصیف دقیق برهم کنش های ضعیف، روش DFT+D3 با تصحیحات واندروالس Grimme دراین محاسبات گنجانده شده است [۵۱]. حالت‌های اسپینی یکتایی و دوتایی را با استفاده از روش‌های محدودشده و محدودنشده به ترتیب برای محاسبات لایه بسته ولایه باز در نظر گرفته شده است. همچنین، محاسبات اوربیتال طبیعی پیوندی (NBO) [۵۲] برای ارزیابی انتقال بارهای ممکن، انجام گرفته است. انرژی جذب (E_{ads}) برای O_2 جذب شده بر روی کلاسترهای M_2B_{18}، با استفاده از معادله زیر محاسبه شده است:

$$E_{ads} = E\,(O_2@cluster) - E(O_2) - E\,(cluster) \quad (۱)$$

$E\,(O_2@cluster)$، $E\,(cluster)$ و $E\,(O_2)$ به ترتیب انرژی‌های کل کمپلکس‌های کلاستر شامل O_2، کلاسترهای M_2B_{18} مورد بررسی و مولکول O_2 هستند. علاوه بر این، واکنش‌پذیری‌های کلاسترهای M_2B_{18} مورد مطالعه نسبت

به O_2 با استفاده از کمیت سختی شیمیایی (η) به صورت زیر محاسبه شده است [۵۳-۵۴]:

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} ; \ \eta = 2(b - ac) \qquad (۲)$$

ضریب‌های a، b و c مربوط به الکترون خواهی (A) و پتانسیل یونش اول و دوم (I_1 and I_2) هستند:

$$a = -\frac{I_1+A}{2} + \left(\frac{I_1-A}{2}\right)c; \ b = -\frac{I_1-A}{2} - \left(\frac{I_1+A}{2}\right)c; \ c = \frac{I_2-2I_1+A}{2I_2-2I_1-A} \qquad (۳)$$

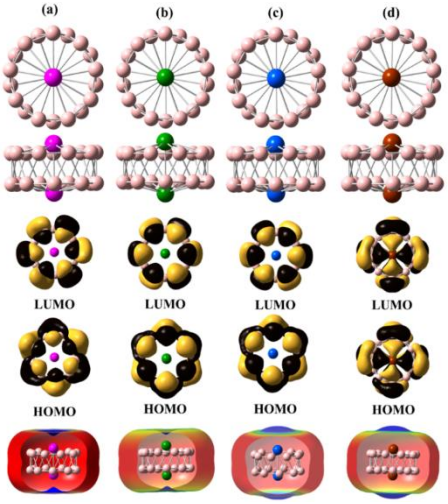
محاسبات فرکانس نشان داد که ساختارهای مورد مطالعه از نظر دینامیکی پایدار است و هیچ فرکانس موهومی در آن مشاهده نمی‌شود. علاوه بر این، تمامی محاسبات بدون اعمال هیچ‌گونه محدودیتی انجام شدند، به‌گونه‌ای که موقعیت‌های اتمی و هندسه مولکولی در طول فرآیند بهینه‌سازی به‌طور کامل آزادانه بهینه شدند.

۳- نتایج و بحث روی نتایج

۳-۱- کلاسترهای بور M_2B_{18} فرفره‌ای شکل

پایدارترین ساختارهای کلاسترهای بور M_2B_{18} [۳۹] در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در این کار، ما بر روی فعالیت‌های کاتالیزوری کلاسترهای بور M_2B_{18} به منظور بررسی واکنش فعال‌سازی O_2 تمرکز کرده‌ایم. با این حال، می‌توان اطلاعات مختلفی مانند انرژی‌های پیوند و تفکیک کلاسترهای M_2B_{18} را همانند مطالعه قبلی به‌دست آورد [۴۸].

خواص ساختاری و الکترونیکی کلاسترهای M_2B_{18} شامل فاصله فلز–فلز، شکاف انرژی بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده شکاف انرژی (E_{gap}) (HOMO-LUMO)، سختی شیمیایی و بارهای NBO بر روی اتم‌های فلزی محاسبه و در جدول ۱ گزارش شده است.



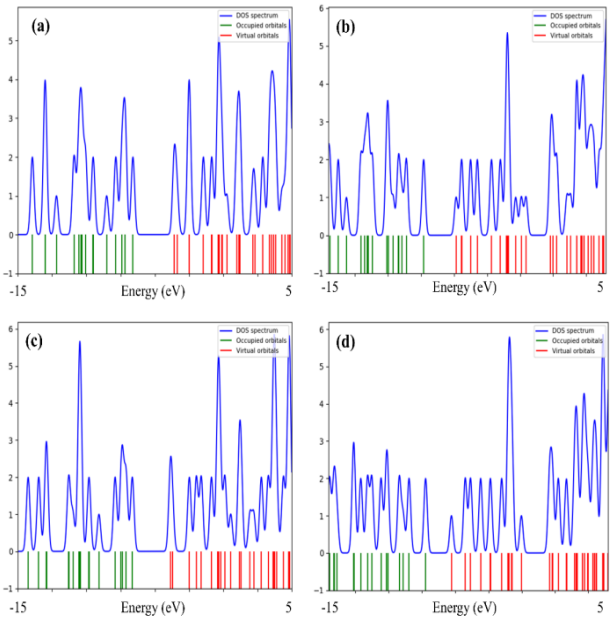
شکل ۱. نمای بالا و جانبی از کلاسترهای بهینه‌سازی‌شده (a) $[Rh_2B_{18}]$، (b) $[Pd_2B_{18}]^{2+}$، (c) $[Ir_2B_{18}]$ و (d) $[Pt_2B_{18}]^{2+}$. توزیع‌های HOMO، LUMO و پتانسیل الکتروستاتیک (ESP) نیز نمایش داده شده‌اند.

جدول ۱. فاصله فلز–فلز (d)، شکاف انرژی HOMO-LUMO (E_{gap})، سختی شیمیایی (η) و بارهای NBO بر روی فلزات (Q_T) در کلاسترهای M_2B_{18}.

Cluster	d (Å)	E_{gap} (eV)	η (eV)	Q_T (|e|)
$[Rh_2B_{18}]$	۲.۵۶	۳.۰۱	۲۲.۱۸	۰.۱۵۴
$[Pd_2B_{18}]^{2+}$	۲.۶۶	۲.۴۵	۱۹.۴۵	۰.۲۱۱
$[Ir_2B_{18}]$	۲.۵۶	۲.۷۷	۲۰.۴۳	۰.۱۸۷
$[Pt_2B_{18}]^{2+}$	۲.۵۵	۱.۹۳	۱۵.۳۰	۰.۲۵۳

مقادیر d محاسبه‌شده برای کلاسترهای $[Rh_2B_{18}]$، $[Pd_2B_{18}]^{2+}$، $[Ir_2B_{18}]$ و $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ به ترتیب حدود ۲.۵۶، ۲.۶۶، ۲.۵۶ و ۲.۵۵ آنگستروم است. نتایج نشان می‌دهد که فاصله‌های فلز–فلز در کلاسترهای M_2B_{18} کمی بزرگ‌تر از فاصله‌های دیمرهای آزاد Rh_2، Pd_2، Ir_2 و Pt_2 هستند [۳۹]. همچنین محاسبات نشان می‌دهد که مقادیر E_{gap} در کلاسترهای M_2B_{18} می‌تواند به‌طور قابل توجهی با تغییرنوع دیمرهای فلزات واسطه مرکزی در کلاسترهای M_2B_{18} متفاوت باشد (جدول ۱). برای تأیید تأثیرنوع فلزات

واسطه بر خواص الکترونیکی کلاسترهای M_2B_{18} ، چگالی حالت‌های (DOSs) مربوطه ترسیم و در شکل ۲ نمایش داده شده است.

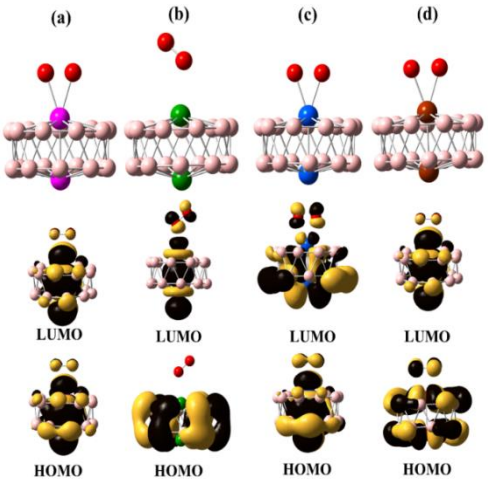


شکل ۲. نمودارهای DOS مربوط به کلاسترهای (a) $[Rh_2B_{18}]$، (b) $[Pd_2B_{18}]^{2+}$، (c) $[Ir_2B_{18}]$ و (d). $[Pt_2B_{18}]^{2+}$.

مقادیر E_{gap} به ترتیب ۳.۰۱، ۲.۴۵، ۲.۷۷ و ۱.۹۳ الکترون ولت برای سیستم‌های $[Rh_2B_{18}]$، $[Pd_2B_{18}]^{2+}$، $[Ir_2B_{18}]$ و $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ است که نشان‌دهنده نیمه‌هادی بودن کلاسترهای M_2B_{18} می باشد و با نتایج قبلی مطابقت دارد [۳۹]. همچنین نمودارهای DOS نشان می‌دهند که در کلاسترهای M_2B_{18}، LUMO و HOMO کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ به ترتیب به انرژی‌های پایین‌تر و بالاتر منتقل می‌شوند که منجر به کاهش قابل توجهی در E_{gap} آن نسبت به سایر کلاسترهای M_2B_{18} می‌شود. در نتیجه، نتایج DOS تأیید می‌کند که $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ بالاترین هدایت الکتریکی و واکنش‌پذیری را در میان دیگر کلاسترهای M_2B_{18} مورد مطالعه، دارد. توصیف‌گرهای واکنش‌پذیری کلاسترهای بور M_2B_{18} شامل مقادیر η نیز محاسبه و در جدول ۱ لیست شده است. مقادیر η در کلاسترهای M_2B_{18} به صورت $[Rh_2B_{18}] > [Ir_2B_{18}] > [Pd_2B_{18}]^{2+} > [Pt_2B_{18}]^{2+}$ است. بنابراین همانند E_{gap}، مقادیر η، بالاترین واکنش‌پذیری کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ را در میان سیستم‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. نتایج ESP و NBO کلاسترهای M_2B_{18} نیز در شکل ۱ و جدول ۱ نشان داده شده است. رنگ‌های آبی و قرمز در ESP به ترتیب نشان‌دهنده از دست دادن و کسب الکترون هستند که از دست دادن الکترون‌ها در اطراف فلزات واسطه و کسب الکترون‌ها در اطراف اتم‌های B کلاسترهای M_2B_{18} می‌باشد. همچنین، نتایج NBO انتقال بارها از فلزات واسطه به اتم‌های B را نشان می دهد (جدول ۱). علاوه بر این، مقدار انتقال باربستگی به نوع فلز واسطه در کلاسترهای M_2B_{18} دارد. در میان نانوکلاسترهای مورد مطالعه، بار مثبت روی Pt (Q_T=۰.۲۵۳|e|) بیشتر از سایرفلزات واسطه در نانوکلاسترهای M_2B_{18} است.

۳-۲-فعال‌سازی و تفکیک اکسیژن بر روی کلاسترهای M_2B_{18}

ما اکنون محاسبات سیستماتیک جذب اکسیژن بر روی کلاسترهای M_2B_{18} انجام می‌دهیم، تا فعالیت کاتالیزوری آن‌ها در تفکیک اکسیژن مطالعه کنیم. بنابراین، چندین پیکربندی جذب شامل جذب O_2 بر روی اتم‌های B و فلز واسطه کلاسترهای M_2B_{18} را بررسی کرده‌ایم. نتایج ما نشان می‌دهد که جذب O_2 بر روی فلز واسطه دارای پایدارترین پیکربندی جذب است. علاوه بر این، ما پیکربندی‌های جذب O_2 به صورت انتهایی و جانبی را نیز مورد مطالعه قرار داده‌ایم. پایدارترین ساختارهای جذب O_2 در کمپلکس‌های $O_2@M_2B_{18}$ در شکل ۳ نشان داده شده است.



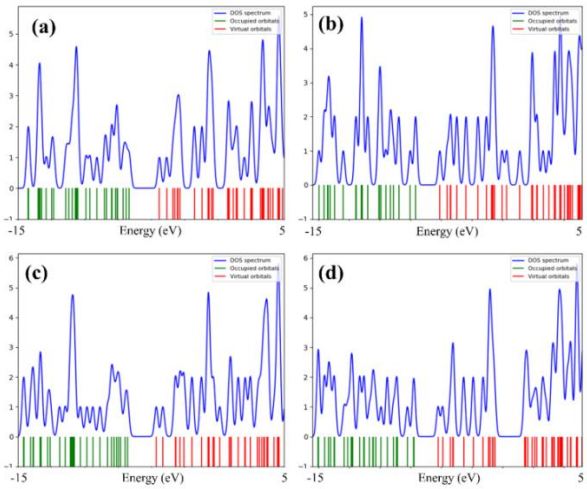
شکل ۳. ساختارهای بهینه‌سازی‌شده جذب O_2 برروی کلاسترهای (a) $[Rh_2B_{18}]$، (b) $[Pd_2B_{18}]^{2+}$، (c) $[Ir_2B_{18}]$ و (d) $[Pt_2B_{18}]^{2+}$. توزیع‌های HOMO و LUMO نیز نشان داده شده‌اند.

پارامترهای جذب برای کمپلکس‌های $O_2@M_2B_{18}$ نیز محاسبه شده و در جدول ۲ لیست شده‌اند.

جدول ۲. انرژی جذب (E_{ads}) ، طول پیوند (r) O-O ، بار روی O_2 (Q_T) ، شکاف انرژی HOMO-LUMO (E_{gap})و تغییر در E_{gap} پس از جذب O_2 ($\%\Delta E_{gap}$) برای کمپلکس‌های $O_2@M_2B_{18}$.

System	E_{ads} (eV)	r (Å)	Q_T |e|	E_{gap} (eV)	$\%\Delta E_{gap}$
$O_2@[Rh_2B_{18}]$	-۰.۵۲	۱.۲۸	۰.۰۱۰۲	۲.۲۶	-۲۴
$O_2@[Pd_2B_{18}]^{2+}$	-۰.۱۳	۱.۲۵	۰.۰۲۲	۱.۹۷	-۱۹
$O_2@[Ir_2B_{18}]$	-۰.۷۱	۱.۳۳	۰.۱۳۱	۲.۱۵	-۲۲
$O_2@[Pt_2B_{18}]^{2+}$	-۰.۹۴	۱.۴۷	۰.۱۵۸	۱.۱۵	-۴۰

محاسبات نشان می‌دهد که بالاترین مقدار E_{ads}، O_2 برابر با ۰.۹۴- الکترون ولت برای کمپلکس $O_2@[Pt_2B_{18}]^{2+}$و پایین‌ترین مقدارآن ۰.۱۳- الکترون ولت برای کمپلکس $O_2@[Pd_2B_{18}]^{2+}$ است. این شواهد نشان می‌دهد که توانایی جذب اکسیژن با افزایش واکنش‌پذیری کلاسترهای M_2B_{18} افزایش می‌یابد (جدول ۱). از اینرو کاتالیزور با واکنش‌پذیری بالاتر ($[Pt_2B_{18}]^{2+}$) برهم کنش قوی‌تری با اکسیژن نشان می‌دهد. مقادیر E_{gap} به دست آمده برای $O_2@M_2B_{18}$ به ترتیب برابر با ۲.۲۶، ۱.۹۷، ۲.۱۵ و ۱.۱۵ الکترون ولت برای کمپلکس‌های $O_2@[Rh_2B_{18}]$، $O_2@[Pd_2B_{18}]^{2+}$، $O_2@[Ir_2B_{18}]$ و $O_2@[Pt_2B_{18}]^{2+}$است. برای بررسی تأثیر جذب O_2 بر خواص الکترونیکی کلاسترهای M_2B_{18}، نمودارهای DOS ترسیم و در شکل ۴ نشان داده شده است.

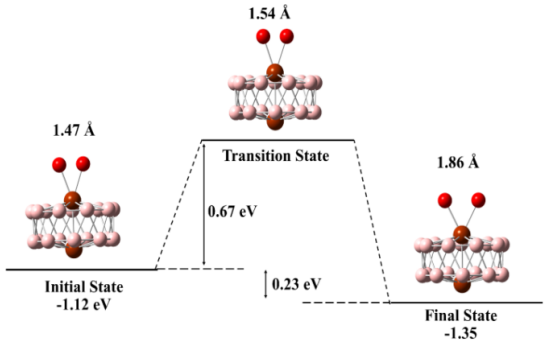


شکل ۴. نمودارهای DOS برای کلاسترهای (a) $O_2@[Rh_2B_{18}]$، (b) $O_2@[Pd_2B_{18}]^{2+}$، (c) $O_2@[Ir_2B_{18}]$ و (d). $O_2@[Pt_2B_{18}]^{2+}$.

در تمام کمپلکس‌های $O_2@M_2B_{18}$، سطوح ظرفیت و هدایت به ترتیب به انرژی‌های بالاتر و پایین‌تر منتقل می‌شوند که منجر به کاهش قابل توجهی در شکاف انرژی کلاستر می‌شود (شکل ۴). تغییر در شکاف انرژی ($\%\Delta E_{gap}$) جذب O_2 به ترتیب برابر با ۲۴%- ($[Rh_2B_{18}]$)، ۱۹%- ($[Pd_2B_{18}]^{2+}$)، ۲۲%- ($[Ir_2B_{18}]$) و ۴۰%- ($[Pt_2B_{18}]^{2+}$) است. مقادیر $\%\Delta E_{gap}$ نشان می‌دهد که برهم کنش های قوی بین O_2 و کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ وجود دارد. تغییر زیاد در E_{gap} تأثیر قابل توجهی بر ساختار الکترونیکی کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ دارد و این کلاستر واکنش‌پذیری بالایی نسبت به مولکول O_2 نشان می‌دهد.

علاوه بر این، طول پیوند O_2 (r) در پیکربندی جذب شده آن بر روی کلاسترهای M_2B_{18} (جدول ۲) به طور قابل توجهی از حالت گازی (۱.۲۳ آنگستروم) بلندتر است و کوچک‌ترین مقدار r برای کمپلکس $O_2@[Pd_2B_{18}]^{2+}$ و بزرگ‌ترین مقدار آن برای کمپلکس $O_2@[Pt_2B_{18}]^{2+}$ به ترتیب برابر با ۱.۲۸ و ۱.۴۷ آنگستروم است. افزایش طول پیوند O-O در O_2 جذب‌شده نشان می‌دهد که اکسیژن توسط کلاسترهای M_2B_{18} به‌ویژه در کمپلکس $O_2@[Pt_2B_{18}]^{2+}$، فعال شده است. نتایج محاسبات NBO نشاندهنده (جدول ۲) انتقال بار زیاد از کلاسترهای M_2B_{18} به سمت O_2 است. محاسبات ما نشان می‌دهد که انتقال بار $|e|$ ۰.۱۵۸ از کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ به اوربیتال ضد پیوندی $2\pi^*$ اکسیژن وجود دارد (جدول ۲). به طور کلی، واضح است که O_2 به شدت توسط کاتالیزور $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ فعال شده است. در واقع، $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ در O_2 قطبش ایجاد می‌کند. نتایج اوربیتال های مولکولی مرزی (FMO) را بر روی کمپلکس‌های $O_2@M_2B_{18}$ (شکل ۳)، نشان می‌دهد که همپوشانی‌های قابل توجهی بین کلاسترهای $[Rh_2B_{18}]$، $[Ir_2B_{18}]$ و $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ با O_2 وجود دارد (شکل ۳ (a)، (c) و (d)). برعکس، همپوشانی ضعیف اوربیتال برای کمپلکس $O_2@[Pd_2B_{18}]^{2+}$ مشاهده شد. این نتایج با انتقال بارهای NBO، تحلیل DOS و مقادیر E_{gap} برای کمپلکس‌های $O_2@M_2B_{18}$ همخوانی خوبی دارد. در نتیجه، تحلیل FMO تأیید می‌کند که $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ واکنش‌پذیری بالاتری نسبت به مولکول O_2 دارد که با مقادیر E_{ads} محاسبه‌شده سازگار است.

در نهایت، این بخش را با بررسی مسیرهای انرژی حداقل (MEP) اکسیژن بر روی کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ به پایان می‌رسانیم. برای بررسی MEP برای تجزیه O_2، ما پایدارترین ساختار جذب اکسیژن بر روی $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ را به عنوان حالت اولیه انتخاب کرده‌ایم که در شکل ۵ نشان داده شده است. حالت نهایی شامل دو اتم اکسیژن است که به فلز Pt متصل می‌شوند. نمودار MEP مربوط به حالت اولیه (IS)، حالت گذار (TS) و حالت نهایی (FS) در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. MEP مربوط به تجزیه O_2 بر روی $[Pt_2B_{18}]^{2+}$.

نتایج MEP نشان می‌دهد که واکنش تجزیه اکسیژن بر روی کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ از نظر ترمودینامیکی مطلوب است و فرایندی گرما زا (۰.۲۳ الکترون ولت) می‌باشد. علاوه بر این، سد انرژی واکنش تجزیه O_2 بر روی کلاستر (۰.۶۷ الکترون ولت) $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ نشان می‌دهد که فعال‌سازی اکسیژن بر روی $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ از نظر سینتیکی نیز مطلوب خواهد بود. در مقایسه نتایج بدست آمده با مطالعات گذشته، مشخص است که عملکرد کاتالیزوری نانوکلاسترهای فرفره ای M_2B_{18} در فعال سازی اکسیژن با سد انرژی کمتر، عملکرد مطلوب تری نسبت به نانوکلاسترهای بور-نیترید حاوی فلز واسطه نیکل (۱.۳۰ الکترون ولت)، اکسید فلزی نیبیوم (۰.۹۱ اکترون ولت) و متالوکرول های حاوی آهن (۰.۸۱ اکترون ولت) نشان می دهد [۲-۴]. یافته‌های ما پیش‌بینی می‌کند که کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ یک کاتالیزور کارآمد برای واکنش‌های فعال‌سازی و تجزیه O_2 است.

۴-نتیجه گیری

در این مطالعه، ما پتانسیل کلاسترهای فرفره‌ای شکل M_2B_{18} را به عنوان کاتالیزورهایی برای واکنش‌های فعال‌سازی و تجزیه O_2 بررسی کرده‌ایم. فلز Pt در کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ فعال‌ترین موقعیت جذب اکسیژن را در میان کلاسترهای مورد مطالعه $[Rh_2B_{18}]$، $[Pd_2B_{18}]^{2+}$، $[Ir_2B_{18}]$ و $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ نشان داده است.نتایج محاسبات

E_{ads}، بارهای NBO و فاصله پیوند O-O برای واکنش تجزیه O_2، عملکرد موثرتر کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ را، نسبت به سایر کلاسترهای طراحی‌شده M_2B_{18} برای فعال‌سازی O_2 نشان می‌دهد. در نتیجه کلاستر $[Pt_2B_{18}]^{2+}$ با مساحت سطح قابل توجه و واکنش‌پذیری کاتالیزوری چشمگیر، می تواند به عنوان یک کاتالیزور ایده‌آل کم‌هزینه و با فعالیت بالا در واکنش‌های فعال‌سازی و تفکیک O_2 در نظر گرفته شود.

***عهده دار مکاتبات**

نشانی: ایران، استان اصفهان، اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک. پیام نگار: a.omidvar@chem.ui.ac.ir

سپاسگزاری

از دانشگاه اصفهان برای حمایتهای مادی و معنوی کمال تشکر و قدردانی به عمل میآید.

مراجع

[1] F. Gao, G. -L. Zhao, Sh. Yang, J. J. Spivey, J. Am. Chem. Soc. **135**, 3315 (**2013**).
[2] A. Omidvar, Appl. Surf. Sci. **434**, 1239 (**2018**).
[3] A. Omidvar, J. Mol. Graph. Model. **7**, 218 (**2017**).
[4] A. Omidvar, Synth. Met. **234**, 38 (**2017**).
[5] Y. Chen, X. -Ch. Yang, Y. -J. Liu, J. -X. Zhao, Q. -H. Cai, X. -Zh. Wang, J. Mol. Graph. Model. **39**, 126 (**2013**).
[6] K. Liu, G. Wu, G. Wang, J. Phys. Chem. C. **121**, 11319 (**2017**).
[7] Sh. Kattel, G. Wang, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 452 (**2014**).
[8] D. Xu, Y. -J. Liu, J. -X. Zhao, Q. -H. Cai, X. -Zh. Wang, J. Phys. Chem. C. **118**, 8868 (**2014**).
[9] J. L. C. Fajín, M. N. D. S. Cordeiro, J. R. B. Gomes, Appl. Catal. A: General **458**, 90 (**2013**).
[10] M. Gao, A. Lyalin, T. Taketsugu, J. Phys. Chem. C. **116**, 9054 (**2012**).
[11] W. L. Li, A. S. Ivanov, J. Federic, C. Romanescu, I. Cernusak, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, J. Chem. Phys. **10**, 104312 (**2013**).
[12] C. Romanescu, T. R. Galeev, W. L. Li, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, J. Chem. Phys. **138**, 134315 (**2013**).
[13] T. R. Galeev, C. Romanescu, W. L. Li, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, Angew. Chem., Int. Ed. **5**, 2101 (**2012**).
[14] B. L. Chen, W. G. Sun, X. Y. Kuang, C. Lu, X. X. Xia, H. X. Shi, G. Maroulis, Inorg. Chem. **57**, 343 (**2018**).
[15] L. Si, C. Tang, Int. J. Hydrogen Energy. **46**, 16611 (**2017**).
[16] K. Cheng, X. Cheng, M. Shi, X. Zhou, J. Deng, G. Jiang, J. Du, J. Phys. Chem. C 2025, J. Phys. Chem. C **129**, 17539 (**2025**).
[17] H. Lv, D. Xu, Ch. Kong, Z. Liang, H. Zheng, Zh. Huang, B. Liu, ACS Cent. Sci. **6**, 2347 (**2020**)
[18] J. Li, J. Chen, Q. Wang, W. B. Cai, Sh. Chen, Chem. Mater. **29**, 10060 (**2017**).
[19] D. Zhang, R. Wang, S. Luo, G. Wei, Molecules, **29**, 3549 (**2024**).
[20] X. –Q. Lu, M. –Z. Ao, X. –X. Tian, W. –Y. Zan, Y. –W. Mu, S. –D. Li, RSC Adv. **10**, 12469 (**2020**).
[21] C. L. juan, X. Dong, Y. Q. Liu, S. Pan, Zh. Cui, Inorg. Chem. **63**, 653 (**2023**).
[22] X. Fang, X. Yang, H. Wang, Mol. Catal. **539** 113031 (**2023**).
[23] X. Deng, S. Xia, H. Zhao, J. Wang, Zh. Wang, A. Kuklin, H. Ågren, G. Baryshnikov, H. Zhang, Chem. Eng. J. **485**, 149639 (**2024**).
[24] J. Y. Damte, Y. M. Hailu, A. Cammarata, Appl. Surf. Sci. **654**, 159524 (**2024**).
[25] Y. Zhang, M. Yang, M. Zhou, S. Feng, W. Li, J. Lin, J. Mater. Chem. A. **2**, 828 (**2023**).
[26] W. L. Li, T. Jian, X. Chen, H. R. Li, T. T. Chen, X. M. Luo, S. D. Li, J. Li, L. S. Wang, Commun. **53**, 1587 (**2017**).
[27] B. Chen, K. He, W. Dai, G. L. Gutsev, Ch. Lu, J. Phys-Condense Mat. **35**, 183002 (**2023**).
[28] A. Malek, T. Movlarooy, S. H. Pilehrood, Int. J. Quantum Chem. **123**, 27070 (**2023**).
[29] T. T. Chen, W. L. Li, J. Li, L. S. Wang, Chem. Sci. **10**, 2534 (**2019**).
[30] W. G. Vandenberghe, M. R. Osanloo, ACS Appl. Electron. Mater. **5**, 623 (**2023**).
[31] C. Guo, Ch. Wang, J. Energy Storage. **57**, 106216 (**2023**).
[32] A. Baktash, Y. Fang, M. Xiao, M. Hunter, Q. Yuan, L. Wang, Small Struct. **4**, 2200264 (**2023**).
[33] B. L. Chen, W. G. Sun, X. Y. Kuang, C. Lu, X. X. Xia, H. X. Shi, G. Inorg. Chem. **57**, 343 (**2018**).
[34] I. A. Popov, T. Jian, G. V. Lopez, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, Nat. Commun. **6**, 1 (**2015**).
[35] T. Jian, W. L. Li, X. Chen, T. T. Chen, G. V. Lopez, J. Li, L. S. Wang, Chem. Sci. **7**, 7020 (**2016**).
[36] W. L. Li, T. Jian, X. Chen, H. R. Li, T. T. Chen, X. M. Luo, S. D. Li, J. Li, L. S. Wang, Chem. Commun. **53**, 1587 (**2017**).
[37] W. L. Li, L. Xie, T. Jian, C. Romanescu, X. Huang, L. S. Wang, Angew. Chem. **126**, 1288 (**2014**).
[38] W. L. Li, T. T. Chen, D. H. Xing, X. Chen, J. Li, L. S. Wang, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **115**, 6972 (**2018**).
[39] H. T. Pham, M. T. Nguyen, J. Phys. Chem. A. **123**, 8170 (**2019**).
[40] M. Shao, Q. Chang, J. -P. Dodelet, R. Chenitz, Chem. Rev. **116**, 3594 (**2016**).
[41] W. Huo, B. Xie, S. Wu, L. Wu, G. Zhang, H. Zhang, Zh. Qin, Y. Zhu, R. Wang, K. Jiao, Int. J. Green Energy. **21**, 154 (**2024**).

[42] L. L. Shen, C. Yong, Y. Xu, P. Wu, G. R. Zhang, D. Mei, ChemCatChem. **9**, 202301379 (**2024**).
[43] M. Tamtaji, M. G. Kim, Zh. Li, S. Cai, W. A. N. G. Jun, P. R. Galligan, F. F. Hung et al., Nano Energy. **126**, 109634 (**2024**).
[44] C. W. Lin, F. -Y. Chen, S. -H. Liu, C. -Y. Ma, Bioelectrochemistry. **158**, 108699 (**2024**).
[45] L. Moriau, T. Đukić, V. Domin, R. Kodym, M. Prokop, K. Bouzek, M. Gatalo, M. Šala, N. Hodnik, Electrochim. Acta. **487**, 144200 (**2024**).
[46] S. Liu, S. Huang, Carbon. **115**, 11 (**2017**).
[47] S. Zhou, R. Jervis, Chem.-Methods. **4**, 202300030 (**2024**).
[48] M. Fikry, Á. G. Padilla, J. Herranz, P. Khavlyuk, A. Eychmüller, T. J. Schmidt, ACS Catal. **14**, 1903 (**2024**).
[49] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. **45**, 13244 (**1992**).
[50] 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, et al. *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
[51] S. Grimme, Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (**2006**).
[52] S. F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. **19**, 553 (**1970**).
[53] R. G. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, J. Am. Chem. Soc. **121**, 1922 (**1999**).
[54] P. Fuentealba, R. G. Parr, J. Chem. Phys. **94**, 5559 (**1991**).