مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی
۲:۵ (۱۳۹۱) ٤٦-٤١
Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy (JQCS)

بررسی اثر لیتیم، سدیم و پتاسیم بر جذب هیدروژن توسط نانولوله های کربنی به روش مکانیک کوانتمی

سپیده کتابی*[۱]، سجاد زینلی[۲]

[۱] دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شرق(قیامدشت)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تهران، ایران

[۲] دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۱/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۲/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱/۱۳

چکیده

به منظور بررسی قابلیت جذب هیدروژن بر روی نانولوله های دوپه شده با فلزهای قلیایی، ابتدا مناسب ترین محل برای قرار گرفتن فلز بر روی نانولوله با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتمی مورد مطالعه قرار گرفت. سپس انرژی و میزان جذب هیدروژن بررسی شد. نتیجه ها نشان دادند که بهترین محل برای قرار گرفتن فلزها، مرکز حلقه کربنی روی سطح بیرونی نانولوله است. همچنین مشخص شد که قابلیت جذب گاز نانولوله پس از دوپه شدن فلزها افزایش می یابد. بررسی ها نشان دادند که بهترین فلز برای جذب مولکول هیدروژن از بین سه فلز یاد شده لیتیم است. همچنین هر اتم فلز توان جذب حداکثر سه مولکول هیدروژن را دارد.

واژه های کلیدی: *DFT، نانولوله کربنی، فلزات قلیایی، دوپه شدن، جذب هیدروژن.*

۱. مقدمه

نانولوله ها بنا بر پیکربندی هندسی خود می توانند خواص رسانایی و یا نیم رسانایی از خود نشان دهند و همین موضوع این مواد را از سایر مواد مشابه متمایز می کند. نانولوله ها افزون بر سبک بودن، استحکامی چند برابر فولاد نیز دارند [۱]. همچنین نانو لوله ها به دلیل دارا بودن قطر کوچک و سطح صاف قابلیت ویژه ای جهت ذخیره سازی انواع گاز مانند هیدروژن را در درون خود دارند [۱۶-۲]. نتایج ذخیره سازی گاز هیدروژن در نانو لوله‌های کربنی نشان داده اندکه با توجه به اینکه جذب فیزیکی است و برهم کنشها بسیار ضعیف می‌باشند، نانو لوله‌های کربنی خالص ترکیبات مناسبی برای ذخیره سازی گاز هیدروژن نمی‌باشند. با عامل دار کردن نانولوله میتوان

* **عهده دار مکاتبات:** سپیده کتابی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شرق(قیامدشت)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تهران، ایران

تلفن: ۰۲۱-۳۳۵۸۴۹۱۱ **پست الکترونیکی:** sketabi@qdiau.ac.ir

فعالیت دیواره را افزایش داد و به این ترتیب منجر به افزایش جذب هیدروژن شد. در سال ۲۰۰۴ جی یان و همکارانش [۱۷] بر اساس روش DFT به بررسی تاثیر دوپه کردن بور نیترید به نانو لوله کربنی تک دیواره در جذب لیتیم پرداختند. آنها نتیجه گرفتند که دوپه کردن بورنیترید عملکرد جذب را افزایش داد.

در سال ۲۰۰۶ زن زو و همکارانش [۱۸] به کمک محاسبات مکانیک کوانتمی به بررسی تاثیر دوپه کردن بور و نیتروژن به نانولوله های تک دیواره کربنی بر جذب مولکولی هیدروژن پرداختند. به این منظور آن ها ابتدا به محاسبه انرژی جذب هیدروژن و بررسی ساختار الکترونی برای نانو لوله تنها پرداختند و سپس نیتروژن و بور را در دو حالت زیگزاگ و صندلی به نانو لوله دوپه کردند و مشاهده نمودند با این عمل سطح انرژی جذب هیدروژن کاهش یافت که منجر به پایداری بیشتر و جذب بیشتر گاز هیدروژن گردید. در نهایت این گروه تحقیقاتی پیشنهاد دادند که از نانو لوله کربنی تک دیواره دوپه شده با نیتروژن و بور به عنوان منبعی برای ذخیره سازی هیدروژن برای مصارف صنعتی آن مانند پیل های سوختی استفاده شود. در سال ۲۰۰۸ یان الکساندر وانگ و همکارانش [۱۹] با روش DFT به بررسی تاثیر دوپه کردن پلاتین به نانو لوله های کربنی در جذب مولکول های گازی کوچک پرداختند.

آن ها به این منظور فلز را در میان نانو لوله قرار دادند و مشخص کردند که این فرایند برای تمامی گازها گرماده می باشد. نتایج نشان داد که ساختار الکترونی این ماده به شدت تحت تاثیر حضور گازهاست و در نهایت معلوم شد بعد از دوپه شدن با پلاتین میزان پایداری و جذب گاز افزایش یافت. این گروه تحقیقی پیشنهاد کردند که نانو لوله دوپه شده با پلاتین به عنوان حسگر گاز مورد استفاده قرار گیرد.

در سال ۲۰۰۹ مینگ لی و همکارانش با روش DFT به بررسی تاثیر دوپه کردن کلسیم (یا تیتانیم) به نانو لوله بور بر ذخیره سازی هیدروژن پرداختند [۲۰].

آن ها ابتدا به بررسی ساختار الکترونی نانو لوله بور تنها پرداختند و سپس انرژی ذخیره سازی هیدروژن و ظرفیت آن به وسیله نانو لوله بور محاسبه شدکه میزان آن ۷/۶ درصد بود و بعد از دوپه شدن کلسیم و تیتانیم میزان جذب هیدروژن به ۶۰ درصد وزنی افزایش یافت. در نهایت پیشنهاد دادند که از نانو لوله بور دوپه شده با کلسیم یا تیتانیم برای ذخیره سازی هیدروژن استفاده شود. بنابر این با عامل دار کردن نانولوله میتوان به افزایش جذب هیدروژن کمک کرد. به همین دلیل در این کار پژوهشی اثر دوپه شدن با فلزات را در جذب هیدروژن توسط نانولوله کربنی بررسی کرده ایم. در این تحقیق به مطالعه نظری جذب هیدروژن برروی نانو لوله های کربنی دوپه شده با لیتیم و سدیم و پتاسیم و محاسبه انرژی های برهم کنش و جذب سطحی نانو لوله های کربنی دوپه شده با لیتیم، سدیم و پتاسیم با استفاده از روشهای شیمی کوانتمی پرداخته ایم. به طور کلی این تحقیق مشتمل بر دو بخش است:

۱-تعیین محل قرار گرفتن فلزات بر روی نانو لوله و مقایسه نانولوله های دوپه شده با فلز در پایدارترین حالت.

۲- بررسی جذب هیدروژن روی ساختار های بهینه شده نانولوله های دوپه شده با فلز.

۲. روش های محاسباتی

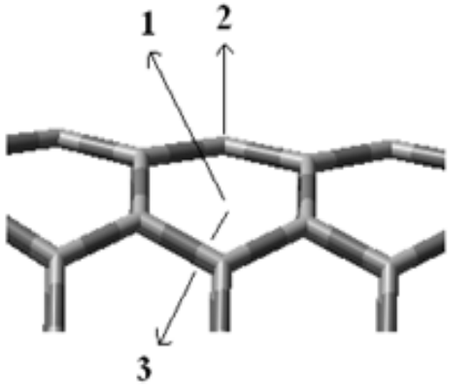
مدل صندلی (۵-۵) نانو لوله ای به طول Å ۸/۶۳۸۴ و قطر Å ۷/۰۳۰۰ را انتخاب و انتهای این ترکیب را با اتم های هیدروژن اشباع می کنیم. ساختار نانو لوله مورد نظر را با روش DFT/B3LYP و مجموعه پایه 6-31G [۲۱] با نرم افزار گوسین [۲۲] ۲۰۰۹ بهینه می کنیم. سپس لیتیم را در موقعیت های مختلف نسبت به نانولوله قرار داده و ساختار نانولوله را همراه با لیتیم بهینه می کنیم و بهترین مکان برای قرارگیری لیتیم بر روی نانولوله تعیین می شود. سدیم و پتاسیم را در همین بهترین محل نسبت به نانولوله قرار میدهیم و ساختار را در همان سطح محاسبات قبلی بهینه می کنیم. در این مرحله مولکول هیدروژن را در اطراف فلز نانولوله قرار داده و ساختار را همراه با هیدروژن بهینه می کنیم. با محاسبه انرژی جذب نهایتاً میتوان تعیین کرد که حداکثر چند مولکول هیدروژن بر روی نانولوله جذب می شوند و بهترین فلز برای جذب هیدروژن مشخص می شود.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. ساختار نانولوله های دوپه شده با فلز قلیایی

همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است در نانو لوله کربنی

سه محل برای قرار گرفتن اتم فلز وجود دارد که عبارت اند از: روی حلقه شش ضلعی از خارج سطح نانولوله (موقعیت۱)، بالای اتم کربن (موقعیت۲) و روی حلقه شش ضلعی از داخل نانولوله (موقعیت۳) انرژی پیوندی از رابطه زیر محاسبه می شود:



شکل۱. سه موقعیت ممکن برای قرار دادن اتم فلزی روی سطح نانو لوله.

$$Eb = E(CNT) + E(M) - E(MCNT) \quad (۱)$$

همان طور که از معادله بر می آید موقعیتی که انرژی پیوندی مثبت تری را داشته باشد پایدارتر است.

تمامی محاسبات در سطح تئوری فوق برای لیتیم در هر سه موقعیت و برای سدیم و پتاسیم در دو موقعیت ۱ و ۳ انجام شد.

جدول۱ انرژی های پیوندی محاسبه شده را برای موقعیت های مختلف اتصال فلز به نانولوله که با استفاده از رابطه۱ محاسبه شده است نشان می دهد. همانطورکه در این جدول مشاهده میشود انرژی پیوندی در اتصال فلز به موقعیت۱ از همه بیشتر است، پس این ساختار از همه پایدارتر است و در بخشهای بعدی (جذب هیدروژن بر روی نانولوله) تنها این ساختار مورد مطالعه قرار میگیرد.

با توجه به جدول۱ انرژی اتصال لیتیم، سدیم و پتاسیم به نانو لوله در پایدار ترین موقعیت به ترتیب عبارت است از: ۲۲/۲۰۵۵ ، ۱۸/۲۷۲۴ و ۳۱/۶۳۰۳ کیلو کالری بر مول. به نظر می آید که بایستی انرژی پیوندی فلزات قلیایی به نانولوله کربنی با افزایش عدد اتمی افزایش یابد. زیرا که الکتر نگاتیوی فلزات یک گروه جدول تناوبی با افزایش عدد اتمی کاهش می یابد و بنا براین اختلاف الکترونگاتیوی کربن – فلز بیشتر شده و انرژی پیوند افزایش می یابد. ولی همانطور که در جدول۱ دیده می شود انرژی پیوندی نانولوله دوپه شده با سدیم به جای آنکه در یک روند افزایشی شرکت کند و نسبت به نانولوله دوپه شده با

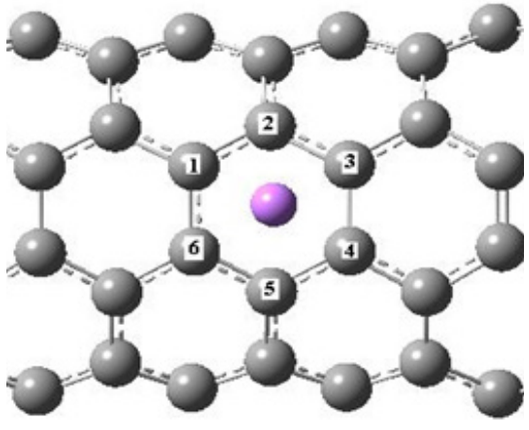
جدول۱. انرژیهای پیوندی اتصال فلزات Na، K و Li در موقعیت های مختلف نانولوله کربنی.

NT	E_b(kcal/mol)	E_b(eV)
$CNT\text{-}Li_1$	22.2055	0.9629
$CNT\text{-}Li_2$	17.6278	0.7644
$CNT\text{-}Li_3$	17.6278	0.7644
$CNT\text{-}Na_1$	18.2724	0.7923
$CNT\text{-}Na_3$	4.8050	0.2083
$CNT\text{-}K_1$	31.6303	1.3716
$CNT\text{-}K_3$	10.2167	0.4430

لیتیم افزایش یابد، کاهش یافته است. علت آن است که اوربیتال های اتم Li و اتم C بهتر با یکدیگر هم پوشانی کرده و ساختار پایدارتری را فراهم می آورند و علی رغم الکترونگاتیویته کمتر اتم Na نسبت به اتم Li ، انرژی پیوندی آن با نانولوله کربنی از انرژی پیوندی Na با نانولوله کربنی بیشتر است. با این وجود همه ساختارهای دوپه شده با فلز پایدار تر از نانولوله کربنی خالص هستند.

در جدول۲ طول پیوند کربن – کربن و فاصله ی کربن – فلز در اطراف فلز شکل۲ در همه ی ساختارهای دوپه شده با سه فلز لیتیم، سدیم و پتاسیم آورده شده است. البته این نتایج در مورد پایدارترین ساختارهای دوپه شده می باشد. یعنی در مورد حالتی است که اتم فلز در موقعیت۱ در وسط حلقه ۶ ضلعی قرار گرفته است.

همانطور که می بینیم تفاوت چشم گیری در میانگین فاصله C-M بین سه فلز Na و Li و K دیده می شود چون پس از بهینه سازی هر



شکل۲. اتمهای اطراف فلز در نانو لوله.

جدول۲. فاصله ی C-C و C-M در نانولوله های دوپه شده با فلزات.

Distance(Å)	CNT-Li	CNT-Na	CNT-K
C1-C2	1.43810	1.45746	1.43485
C2-C3	1.44266	1.44136	1.43856
C3-C4	1.46017	1.43745	1.45259
C4-C5	1.44266	1.44167	1.43856
C5-C6	1.43815	1.43745	1.43485
C6-C1	1.44504	1.44136	1.43544
M-C1	2.23989	2.63605	3.02950
M-C2	2.43116	2.63607	3.24007
M-C3	2.28927	2.79825	3.07508
M-C4	2.28912	2.60092	3.07508
M-C5	2.43091	2.60091	3.24007
M-C6	2.23953	2.79822	3.02950

فلز با توجه به خصوصیاتش در فاصله معینی نسبت به نانولوله قرار می گیرد شعاع اتمی لیتیم، سدیم و پتاسیم به ترتیب ۱/۴۵ Å ، ۱/۸ Å و ۲/۲۰ Å میباشد که تائید کننده این می باشد که طول پیوند C–M از روند زیر پیروی میکند:

C-Li< C-Na< C-K

با توجه به جدول۲ میانگین طول پیوند C-C در هر سه حالت خیلی نزدیک است ولی در مقایسه با نانولوله کربنی خالص طول پیوند C-C افزایش یافته است. طول پیوند C-C در نانولوله کربنی خالص ۱/۴۳۰۱ Å و در نانولوله لیتیم دار، سدیم دار و پتاسیم دار به ترتیب ۱/۴۴۴۵ Å، ۱/۴۴۲۸ Å و ۱/۴۳۹۱ Å میباشد. یعنی در اثر قرار گرفتن فلز طول پیوند C-C افزایش یافته است. این افزایش طول پیوند به دلیل برهم کنش فلز با کربن نانولوله و ایجاد اتصال C-M است که منجر به ضعیف شدن پیوند C-C و افزایش طول آن شده است.

۳-۲. جذب هیدروژن روی ساختار های بهینه شده نانولوله ی دوپه شده با فلز

ابتدا یک مولکول هیدروژن در فاصله ای از اتم فلز دوپه شده بر روی نانولوله قرا گرفته و ساختار همراه با هیدروژن بهینه میشود. سپس انرژی ساختار و همچنین انرژی جذب آن محاسبه می گردد. این مراحل برای دومین، سومین و ... مولکول هیدروژن تکرار میشود تا جایی که انرژی جذب مثبت شود که دلیل بر ناپایداری آن ساختار پس از جذب هیدروژن i ام است. این مراحل ابتدا برای CNT-Li انجام شد و پس از جذب چهارمین هیدروژن محاسبات نشان داد که ساختار مورد نظر ناپایدار است و به همین دلیل برای فلزات دیگر تنها جذب را تا سه مولکول هیدروژن انجام داده ایم.

انرژی جذب مولکول هیدروژن بر روی نانو لوله عبارت است از اختلاف انرژی نانولوله هیدروژن دار شده و مجموع انرژی نانولوله و مولکول هیدروژن، که بصورت رابطه زیر محاسبه می شود:

$$Eadsorption=E(NT\text{-}H_2)-E(NT)-E(H_2) \quad (۲)$$

E(NT) در قسمت قبل محاسبه شده است. $E(H_2)$ نیز به روش B3LYP /6-31G محاسبه شده و مقدار ۱/۱۷۵۵ eV- برای آن بدست آمده است.

مقادیر انرژی جذب سطحی مولکول هیدروژن بر روی نانولوله ها بر اساس رابطه۲ محاسبه شده است و در جدول۳ خلاصه شده است. همانطور که ملاحظه میشود انرژی جذب پس از چهارمین هیدروژن مثبت شده که دلیل بر عدم جذب هیدروژن چهارم می باشد. به همین دلیل بقیه نانولوله ها (سدیم و پتاسیم دار) تنها با جذب سه مولکول هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته اند.

با توجه به جدول۳ انرژی جذب هیدروژن بر روی نانو لوله دوپه شده با لیتیم از همه بیشتر و برابر با ۰/۳۰۷۱ eV- و انرژی جذب

جدول۳. انرژی جذب هیدروژن برروی نانولوله.

NT	$CNTM(H_2)$		$CNTM(H_2)_2$	
	E_{ad}(kcal/mol)	E_{ad}(eV)	E_{ad}(kcal/mol)	E_{ad}(eV)
CNT-Li	-7.0819	-0.3071	-12.4888	-0.5418
CNT-	-5.1402	-0.2229	-10.82	-0.4694
Na	-3.1316	-0.1358	-3.612	-0.1567
CNT-K	-2.7696	-0.1201	-	-
CNT				
NT	$CNTM(H_2)_3$		$CNTM(H_2)_4$	
	E_{ad}(kcal/mol)	E_{ad}(eV)	E_{ad}(kcal/mol)	E_{ad}(eV)
CNT-Li	-21.0475	-0.9131	15.8726	0.6886
CNT-Na	-19.8096	-0.8594	-	-
CNT-K	-18.7954	-0.8154	-	-
CNT	-	-	-	-

هیدروژن بر روی نانو لوله دوپه شده با پتاسیم از همه کمتر و برابر با ۰/۱۳۵۸ eV- برای جذب اولین هیدروژن میباشد. جذب دومین و سومین هیدروژن نیز از همین روند پیروی می کند. بنابراین بهترین فلز برای جذب هیدروژن پس از دوپه شدن روی نانولوله لیتیم است. همان طور که مشاهده می شود جذب هیدروژن بر روی نانولوله خالص کربنی بسیار کمتر از نانولوله های دوپه شده با فلز است که

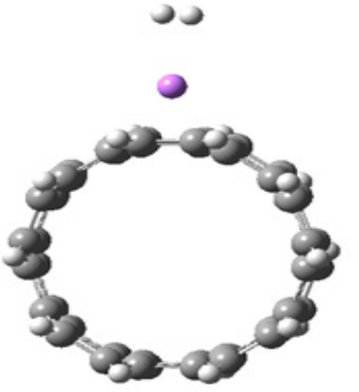
نشان میدهد با دوپه کردن با فلز می توان میزان جذب هیدروژن را بالا برد.

با توجه به جدول۴، در نانولوله کربنی لیتیم دار پس از جذب چهارمین مولکول هیدروژن بر روی ساختار بهینه شده $CNT\text{-}Li,3H_2$

جدول٤. فاصله فلز – هیدروژن در هریک از ساختارها پس از جذب هیدروژن.

NT	M-H_2(Å)			
	$1^{th}H2$	$2^{th}H2$	$3^{th}H2$	$4^{th}H2$
CNT-Li	2.1971	2.2202	2.3302	4.2044
CNT- Na	2.2187	2.2270	2.2558	-
CNT-K	2.2202	2.2569	2.3302	-

فاصله هیدروژن چهارم از فلز لیتیم Å ۴/۲۰۴۴ است که باز هم دلالت بر این می نماید که برهم کنش چهارمین مولکول هیدروژن بسیار ضعیف است و حداکثر سه مولکول هیدروژن برروی نانولوله دوپه شده با فلز قرار می گیرد. با توجه به جدول۴ اولین مولکول هیدروژن در CNT-Li در فاصله Å ۲/۱۹۷۱ قرار می گیرد که تایید کننده این است جذب روی نانولوله صورت می گیرد. ولی اولین مولکول هیدروژن در CNT-Na و CNT-K در فاصله دورتر از CNT-Li، یعنی در Å ۲/۲۱۸۷ واقع می شود. شکل۳ جذب اولین مولکول هیدروژن را روی نانولوله لیتیم دار نشان میدهد.



شکل۳. ساختار بهینه شده نانولوله لیتیم دار پس از جذب اولین هیدروژن.

٤. نتیجه گیری

در این تحقیق به مطالعه نظری جذب هیدروژن برروی نانو لوله های کربنی دوپه شده با لیتیم و سدیم و پتاسیم و محاسبه انرژی های برهم کنش نانو لوله های کربنی با هیدروژن به صورت خالص یا همراه با لیتیم و سدیم و پتاسیم با استفاده از روش شیمی کوانتمی پرداختیم. نتایج نشان داد که بهترین محل برای قرار گرفتن فلزها، مرکز حلقه کربنی روی سطح بیرونی نانولوله است. همچنین با دوپه کردن نانولوله میتوان فعالیت دیواره را افزایش داد و به این ترتیب منجر به افزایش جذب هیدروژن شد. محاسبات نشان داد که بهترین فلز برای جذب مولکول هیدروژن لیتیم است.

٥. مراجع

[1] H.R. Byon and H.C. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (**2006**) 2188.

[2] G.E. Froudakis, *Nano Lett.*, 1 (**2001**) 179.

[3] X. Qin, X. Gao, H. Liu, H. Yuan, D. Yan and W. Gong, *et al. Electrochemical hydrogen storage of multiwalled carbon nanotubes. Electrochem Solid-State Lett.,* 3(12) (**2000**) 532.

[4] C. Liu, Y. Fan, M. Liu, H. Cong and M. Cheng, *Dresselhaus MS. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature.,* Science 286 (**1999**) 1127.

[5] R. Bacsa, C. Laurent, R. Morishima and H. Suzuki, *J. Phys. Chem. B.,* 34 (**2004**) 12718.

[6] P. Guay, B. Stansfield and A. Rochefort, *Carbon.,* 42 (**2004**) 2187.

[7] K. Shen, H. Xu, Y. Jiang, T. Pietrass, *Carbon.,* 42 (**2004**) 2315.

[8] J. Cheng, X. Yuan, L. Zhao, D. Huang, M. Zhao and L. Dai, *Carbon.,* 42 (**2004**) 2019.

[9] X. Zhang, D. Cao and J. Chen, *J. Phys. Chem. B.,* 107 (**2003**) 4942.

[10] M. YC, Y. Xia, N. Zhao and M. Ying, *Phys. Rev. B.,* 65 (**2002**) 155.

[11] S. Lee, K. An, Y. Lee and G. Seifert, *J. Am. Chem. Soc.,* 123 (**2001**) 5059.

[12] Y. Yin and T. Mays, *J. Am. Chem. Soc.,* 26 (**2000**) 10521.

[13] Q. Wang and J. Johnson, *J. Phys. Chem. B.,* 23 (**1999**) 4809.

[14] J. Li, T. Furuta, H. Goto, T. Ohashi and Y. Fujiwara, *J Chem. Phys.,* 11 (**2003**) 85.

[15] H. Dolgonos and G. Molecular, Chem. Phys. Lett., 36 (**2002**) 83.

[16] S. Han and H. Lee, Carbon., 45 (**2004**) 77.

[17] Z. Zhou and B. Jie Yan, Carbon,. 32 (**2004**) 98.

[18] Z. Zhou and B. Jie Yan, *Carbon.*, 44 (**2006**) 939.

[19] C.S. Yeung, L. Vincent Liu, and Y. Alexander, *J. Phys. Chem. C.,* 112 (**2008**) 411.

[20] M. Li, Y. Li, Z. Zhou, P. Shen, and Zhongfang Chen

Ca-Coated Boron Fullerenes and Nanotubes as Superior Hydrogen Storage Materials (**2009**).
[21] G.A. Petersson and M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.*, 94 (**1991**) 6081.
[22] Gaussian 09, M.J. Frisch & et.al , Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (**2009**).