

مطالعه جذب و احیای گاز CO₂ روی نانوقفس های Al₁₁CuN₁₂ و Al₅CuN₆

رحیم رحمن آبادی^{۱*}، محمد حق گو^۲، زهرا رستمی^۲، رضا بهجت منش اردکانی^۴

۱- دانشجوی دکتری تخصصی، شیمی فیزیک، شیمی، علوم پایه دانشگاه پیام نور

r.rahmananbadi1018@gmail.com

۲- استادیار، شیمی فیزیک، شیمی، علوم پایه دانشگاه پیام نور

Mhaqgu@gmail.com

۳- دانشیار، شیمی فیزیک، شیمی، علوم پایه دانشگاه پیام نور

rostami@pnu.ac.ir

۴- استاد، شیمی فیزیک، شیمی، علوم پایه دانشگاه پیام نور

Reza_b_m_a@yahoo.com

واژگان کلیدی: کربن دی اکسید (CO₂)، نانوکج، نظریه تابعی چگالی (DFT)، احیاء، ترمودینامیکی، فوتوکاتالیستی

۱- مقدمه

به دلیل تغییر اقلیم و تغییرات آب و هوایی در نتیجه صنعتی شدن، انتشار آلاینده های اتمسفر در سال های اخیر چند برابر شده است و جهان برای حفاظت از اتمسفر با چالش هایی برای کاهش آلاینده های اتمسفر مواجه شده است. همچنین یکی از مسائل مهمی که امروزه در جهان اطراف ما وجود دارد شناسایی و حذف آلاینده های اتمسفر مانند کربن دی اکسید (CO₂) و به حداقل رساندن آنها می باشند. افزایش CO₂ در اتمسفر به علت استفاده وسیع از سوخت های فسیلی مشکلات زیست محیطی زیادی را بوجود آورده است که به نظر می رسد دلیل اصلی گرمایش سطح زمین در بیشتر از یک قرن اخیر بوده است [۱]. در نتیجه احیای CO₂ به سوخت هایی مانند کربن مونواکسید (CO) و متانول (CH₃OH) یک گزینه مناسب برای ذخیره انرژی های تجدیدپذیر و متعادل کردن گرمایش جهانی می باشد [۲،۳]. نانوقفس های AlN نوار گپ بالایی دارند که منجر به هدایت دمایی و پایداری و سختی بالایی می شود. این ویژگی های نانوقفس های AlN آنها را مناسب برای استفاده در شرایط مختلف می سازد. بر همین اساس نانوساختارهای مبتنی بر AlN همانند نانولوله ها و نانوصفحه ها و نانوقفس ها نیز به طور وسیع برای احیای CO₂ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته اند [۴-۹].

۲- روش

همه محاسبات با روش نظریه تابعی چگالی (DFT) در سطح B3LYP/6-31G(d) انجام شده است. همچنین توابع تصحیحی-تبدیلی ((Perdew-Burke-Ernzerhof) (PBE) برای توصیف تبدیلات و تصحیح انرژی در ساختارهای بهینه شده و محاسبات انرژی کل بررسی شد. محاسبات مکانیک کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام گرفت. برای رسم نمودارهای DOS از نرم افزار Gauss sum استفاده شده است. در قسمت بعد مکانیسم احیای فوتوکاتالیستی (E-CO₂R) و واکنش های تکاملی هیدروژن برای دو نانوکج Al₁₁CuN₁₂ و Al₅CuN₆ مورد بررسی قرار گرفت.

۳- بحث و نتیجه گیری

مقادیر انرژی جذب مربوط به برهم کنش CO_2 با نانوقفس‌های Al_5CuN_6 و $\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$ در جدول (۱) گزارش شده است. همان‌طور که در جدول (۱) نشان داده شده است، انرژی جذب CO_2 توسط نانوقفس‌های $\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$ و Al_5CuN_6 به ترتیب برابر $1/0.05$ و $10/761$ الکترون ولت است که می‌توان نتیجه گرفت نانوقفس $\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$ جذب شیمیایی قوی‌تری با CO_2 داشته، در حالی که نانوساختار Al_5CuN_6 دارای جذب فیزیکی ضعیف‌تری نسبت به گاز CO_2 است. جذب شیمیایی قوی CO_2 توسط نانوقفس $\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$ به دلیل کاهش طول پیوندهای متوسط Al-N است، که منجر به افزایش چگالی بار در پیوندهای Al-N و کاهش انحنای نانوقفس می‌شود.

جدول (۱): مقادیر مربوط به انرژی جذب (E_{ad}) نانوقفس‌ها پس از جذب CO_2 .
انرژی جذب (الکترون ولت) نانوقفس

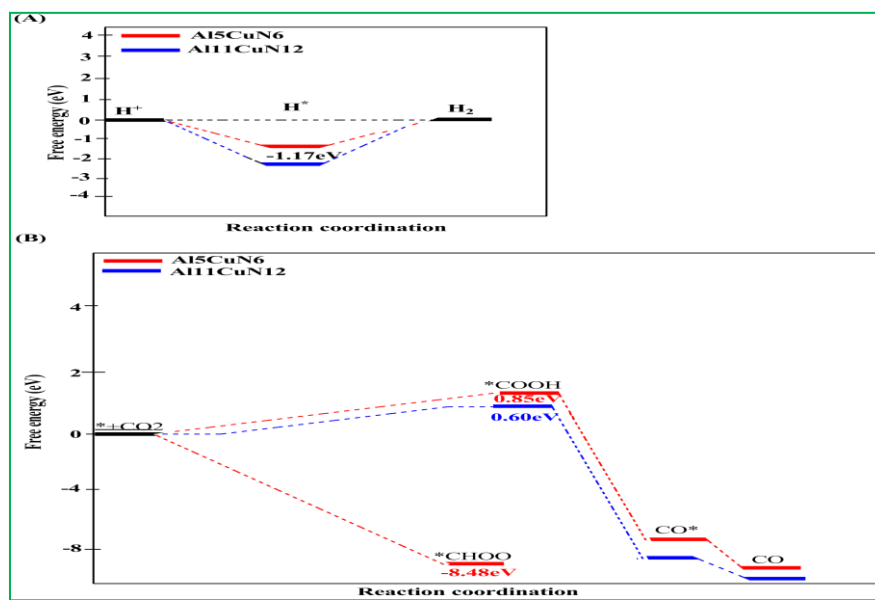
Al_5CuN_6	-
$\text{CO}_2@\text{Al}_5\text{CuN}_6$	$-1/0.05$
$\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$	-
$\text{CO}_2@\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$	$-10/761$

به منظور درک بیشتر مکانیسم احیای فوتوکاتالیستی CO_2 ، محاسبات تئوری ترمودینامیکی روی نانوقفس‌های Al_5CuN_6 و $\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$ انجام شد و نتایج در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشخص است برای درک بهتر اثر قطر نانوقفس روی گزینش‌پذیری احیای گاز CO_2 با استفاده از محاسبات تئوری ترمودینامیکی و روش DFT پایداری نانوقفس‌های Al_5CuN_6 و $\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$ جهت مکانیسم‌های $\text{E-CO}_2\text{R}$ و واکنش‌های تکاملی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت.

بر اساس نمودار انرژی آزاد، در شکل زیر انرژی COOH^* برای نانوقفس $\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$ برابر با $0/60$ الکترون ولت می‌باشد که این مقدار انرژی بسیار کوچکتر از انرژی آزاد نانوقفس Al_5CuN_6 است و روند انرژی آزاد مشاهده شده رابطه (۱) پیروی می‌کند:

$$\text{Al}_5\text{CuN}_6 < \text{Al}_{11}\text{CuN}_{12} \quad (1)$$

با توجه به رابطه بالا می‌توان گفت پایداری نانوکلیج $\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$ در مقایسه با Al_5CuN_6 افزایش یافته و بهتر حد واسط COOH را جهت احیای گاز CO_2 به CO بهتر پایدار می‌کند. نتایج حاصل اشاره به این دارد که با کاهش انحنای نانوقفس، نانوساختار $\text{Al}_{11}\text{CuN}_{12}$ در مقایسه با نانوساختار Al_5CuN_6 برای احیای گاز CO_2 مناسب‌تر است.



شکل (۱): (A) محاسبات تئوری ترمودینامیکی واکنش‌های تکاملی هیدروژن در نانوقفس‌های Al₅CuN₆ و Al₁₁CuN₁₂ (B):

محاسبات تئوری ترمودینامیکی مکانیسم احیای فوتوکاتالیستی در نانوقفس‌های Al₅CuN₆ و Al₁₁CuN₁₂

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از بررسی احیای گاز CO₂ توسط نانوقفس‌های Al₅CuN₆ و Al₁₁CuN₁₂ اشاره به این واقعیت دارد که با کاهش انحنای سطح ساختار، نانوقفس Al₁₁CuN₁₂ برای این منظور مناسب‌تر است زیرا با بررسی مکانیسم‌های E- CO₂R و HER مشخص شد که نانوقفس مذکور برای پایدار کردن حد واسطه COOH جهت احیای گاز CO₂ از نظر انرژی مطلوب‌تر است. به طور کلی ایجاد تغییرات در ساختار نانوقفس‌ها، امکانات نامحدودی را برای طراحی کاتالیزورهای جدید با گزینش پذیری بالا و مؤثر برای احیای گاز CO₂ ایجاد می‌کند.

۵- منابع

- [1]. Service, R. F. The Carbon Conundrum. *Science* (2004), 305, 962.
- [2]. Liu, Y. Wilcox, J. (2013). Molecular simulation studies of CO₂ adsorption by carbon Model compounds for carbon capture and sequestration applications, *Environ. Sci. Technol.* 47, 95–101.
- [3]. Liu, Y. Wilcox, J. (2012). Molecular simulation of CO₂ adsorption in micro-and mesoporous carbons with surface heterogeneity, *Int. J. Coal Geol.* 104, 83–95.
- [4]. Wu, Q., Hu, Z., Wang, X., Lu, Y., Chen, X., Xu, H., Chen, Y., (2003). Synthesis and characterization of faceted hexagonal aluminum nitride nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10176-10177.
- [5]. Beheshtian, J., Baei, M.T., Peyghan A.A., & Bagheri, Z. (2013). Nitrous oxide adsorption on pristine and Si-doped AlN nanotubes. *J.Mol. Model.* 19, 943–949.
- [6]. Wu, Q., Hu, Z., Wang, X., Chen, Y., & Lu, Y. (2003). Synthesis and Optical Characterization of Aluminum Nitride Nanobelts. *J. Phys. Chem. B.* 107, 9726–9729.
- [7]. Beheshtian, J., Ahmadi Peyghan, A., & Bagheri, Z. (2012). A first-principles study of H₂S adsorption and dissociation on the AlN nanotube. *Phys-ica E.* 44, 1963–1968.
- [8]. Peyghan, A. A., Baei, M. T., Hashemian, S., & Torabi, P. (2013). Adsorption of CO molecule on AlN nanotubes by parallel electric field. *J.Mol. Model.* 19, 859–870.
- [9]. Kakanakova-Georgieva, A., Gueorguiev, G. K., Yaki-mova, R., & Janzén, E. (2004). Effect of impurity incorporation on crystallization in AlN sublimation epitaxy. *J. Appl. Phys.* 96, 5293–5297.