



# مطالعه مقایسه‌ای اکسایش CO بر ساختارهای گرافنی دوپه شده دوتایی با BN و AlN

میترا امانی<sup>۱\*</sup> | صادق صادقی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد رباط کریم، دانشگاه آزاد اسلامی، رباط کریم، ایران  
<sup>۲</sup> دانشکده علوم پایه، بخش شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

**چکیده:** ورود مونوکسید کربن به محیط زیست و تولید آن در سیستم‌های کاتالیستی مانند پیل‌های سوختی بسیار مشکل‌زا است. اکسایش CO به دی‌اکسید کربن یکی از راه‌های کاهش این مشکلات است. در این تحقیق از بستر گرافنی دوپه شده با اتم‌های گروه سوم (بور (B) و آلومینیوم (Al)) و گروه پنجم (نیتروژن (N)) برای اکسایش CO استفاده شده است. ساختارهای گرافنی به صورت ساختارهای BN و AlN نامگذاری شده‌اند. ساختار الکترونی و خواص کاتالیستی این دو ساختار با استفاده از محاسبات نظریه تابعیت چگالی مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج حاصله، گرافن دوپه شده با AlN به مراتب نسبت به ترکیب BN فعال‌ساز بهتری برای مولکول اکسیژن است. انرژی فعال‌سازی اکسایش CO بر روی کاتالیست گرافنی AlN، که از طریق مکانیسم الی-ریدل انجام می‌شود ( $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Oads}$ )، تنها  $2/58 \text{ kcal mol}^{-1}$  است. مرحله دوم اکسایش CO با اتم اکسیژن جذب شده بر روی سطح این کاتالیست نیز بدون هیچگونه سد انرژی رخ می‌دهد. بنابراین جایگزینی یک پیوند C-C با پیوند Al-N راهکار بسیار موثری در طراحی کاتالیست‌های بر پایه گرافن به منظور اکسایش CO است.

**واژگان کلیدی:** گرافن، دوپه کردن دوتایی، مکانیسم اکسایش CO.

M.Amani@rkshimi.com

واکنش کاتالیستی اکسایش CO سهم بالایی از تحقیقات را به خود اختصاص داده و به صورت گسترده‌ای بر روی کاتالیست‌های ناهمگن بررسی شده است. از بین فلزات بی‌اثر، فلزاتی مانند Pd، Pt و Rh می‌توانند به طور قابل توجهی سرعت واکنش اکسایش CO را افزایش دهند ولی برای بهبود عملکرد آنها باید این واکنش در دمای بالا انجام شود. بنابراین دانشمندان به دنبال پیدا کردن راه‌هایی برای انجام این واکنش در دماهای پایین هستند [۴]. همچنین این فلزات معمولاً گران قیمت و در طبیعت کمیاب هستند که این مساله استفاده از آنها را در مقیاس بالا محدود می‌کند. بنابراین دانشمندان تلاش زیادی را برای استفاده از

## ۱- مقدمه

مونوکسید کربن گازی بی‌رنگ، بی‌بو با دمای ذوب  $2/05-205$  و دمای جوش  $5/191-$  درجه سانتیگراد است [۱]. با توجه به تمایل واکنش این گاز با هموگلوبین و پایداری بالای آن، گازی سمی برای انسان و حیوانات به شمار می‌آید. هر ساله مقدار زیادی از این گاز در جهان تولید می‌شود و پیش ماده تولید اوزون در سطح زمین است که می‌تواند مشکلات تنفسی زیادی را ایجاد نماید [۲]. همچنین وجود گاز CO در گازهای ورودی به پیل سوختی موجب مسمومیت کاتالیست‌های این پیل می‌شود [۳].

کاتالیست‌های بر پایه فلزات غیر بی‌اثر و ارزان قیمت مانند  $Co_xO_y$  و  $Fe_xO_y$  انجام داده‌اند [۵].

شکل جدید کربن با نام گرافن نامزد خوبی برای پایه اتم‌های فلزی و کلاسترها است. گرافن با ساختار واحد طولانی پیوندهای جفت شده  $\pi$  دارای خواص منحصر به فرد دمایی، مکانیکی و الکتریکی است. علاوه بر این یکی از مزایای مهم گرافن به عنوان پایه کاتالیست‌های غیرهمگن، سطح تماس بالای آن است [۶ و ۷].

اخیرا یو و همکارانش به طور تجربی نشان داده‌اند که وجود کلاسترهای کوچک Pt بر روی صفحات گرافن به عنوان پایه کاتالیست، فعالیت کاتالیستی بالایی را برای اکسایش CO ایجاد می‌کنند و گرافن در این بین نقش مهمی را بازی می‌کند [۸]. بر اساس تئوری لو و همکارانش، با گنجاندن اتم‌های Au در ساختار گرافنی کاتالیستی فعال برای اکسایش CO ایجاد می‌شود. این فعالیت کاتالیستی می‌تواند ناشی از اشغال جزئی اوربیتال‌های محلی d در مجاورت سطح فرمی به خاطر برهمکنش اتم Au با گرافن باشد. این ملاحظات تجربی و تئوری بیان‌کننده نقش موثر گرافن به عنوان پایه کاتالیست در مقایسه با پایه‌های کاتالیستی مرسوم است [۵].

نیگام و همکارانش به صورت تئوری اتم آهن جایگیری شده در قفس فولرن ساخته شده از BN را برای اکسایش CO به کار برده‌اند. این ساختار، کاتالیستی با فعالیت و پایداری مناسب برای واکنش اکسایش CO است [۹].

اسرافیلی و همکارانش اکسایش CO را بر روی ساختارهای گرافنی دوپه شده با P و N مورد مطالعه قرار داده‌اند. در این تحقیق مشاهده شده است که سد انرژی نخستین برهمکنش اکسیژن با CO و تشکیل دی‌اکسید کربن برای ساختارهای N و P دوپه شده در گرافن به ترتیب معادل ۱۵/۸ kcal/mol و ۱۲/۴ kcal/mol است. ولی در مرحله دوم اکسایش و برهمکنش اتم اکسیژن جذب شده با CO برای ساختار دوپه شده با N مقدار سد انرژی ۴ kcal/mol بوده و برای ساختار P دوپه شده نیز اکسایشی صورت نمی‌گیرد که این امر به دلیل برهمکنش قوی بین اتم اکسیژن و P است [۱۰].

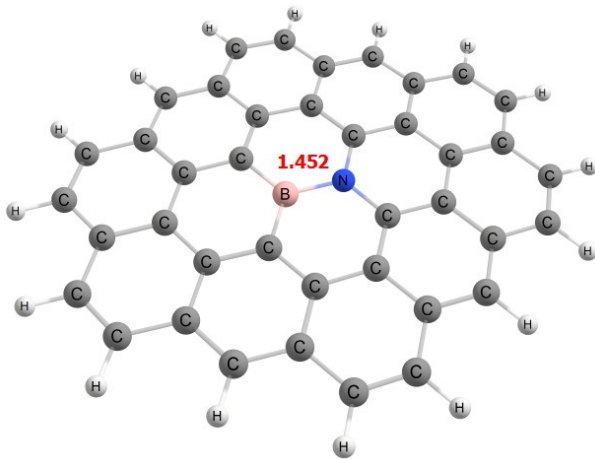
ایجاد دو مرکز هسته دوست- الکترون دوست بر روی ساختارهای کربنی می‌تواند موجب بهبود جذب اکسیژن و CO

گردد. بر اساس مطالعه ژانگ و همکارانش، نانولوله‌های کربنی دوپه شده با AIN در مقایسه با نانولوله‌های تنها و یا دوپه شده با تک عنصر حساسیت بالایی نسبت به CO دارند [۱۱]. همچنین بهشتیان و همکارانش نشان داده‌اند که نانولوله‌های کربنی دوپه شده با AIN انرژی جذب بالاتری نسبت به نانولوله‌های کربنی دوپه شده با BN از نظر بزرگی دارند و ایجاد ساختار دوپه دوتایی در فرایند جذب CO مهم است [۱۲].

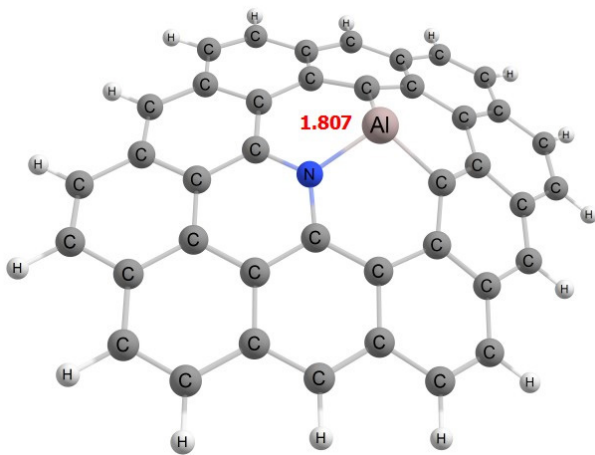
در این تحقیق از عناصر Al و B متعلق به گروه سوم جدول تناوبی استفاده شده است که دارای اوربیتال خالی Pz هستند و باعث ایجاد ناحیه‌ی الکتروستاتیکی مثبت به نام حفره  $\pi$  می‌شوند. این حفره بر اساس تئوری اختلال تا مرتبه اول باعث جاذبه الکتروستاتیکی با اتم اکسیژن می‌شود و نقش یک سایت فعال موثر را در به دام اندازی مولکول اکسیژن ایفا می‌کند. اتم‌های گروه سوم جدول تناوبی بنام Tritel شناخته می‌شوند که به علت کمبود الکترون مستعد حمله هسته خواهی هستند. تابحال تحقیقات بسیار کمی در خصوص دوپه کردن دوتایی عناصر در گرافن انجام شده است. هدف از این تحقیق آن است که با استفاده از محاسبات DFT، درک بهتری از ساختار الکترونیکی و فعالیت‌های شیمیایی ساختار گرافنی دوپه شده با BN و AIN برای مکانیسم اکسایش CO حاصل شود. در این تحقیق بررسی‌های دقیقی بر روی ساختارهای الکترونی و تاثیر آنها در فعال کردن اکسیژن جهت اکسایش CO صورت گرفته و نتایج این تحقیق می‌تواند به طراحی و توسعه کاتالیست‌های بدون فلز بر پایه گرافن کمک کند.

## ۲- مدلسازی

برای انتخاب ساختار گرافنی باید دو فاکتور در نظر گرفته شود. نخست، اندازه مدل بایستی به اندازه‌ای بزرگ باشد که اثر اتم‌های هیدروژن پیرامون ساختار در پایداری مولکول‌های میهمان بر روی ساختار گرافنی ناچیز باشد. دوم اینکه اندازه مدل آنقدر بزرگ نباشد که استفاده از یک مجموعه پایه منعطف را منع کند. از این رو مدلی شامل ۴۲ اتم کربنی برای گرافن انتخاب شد. همه ساختارها با تابعیت B97-D در مجموعه پایه TZVP بهینه شدند [۱۳]. نقشه پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) با استفاده از برنامه



شکل ۲: ساختار هندسی بهینه شده صفحه گرافنی دوپه شده دوتایی BN با روش B97-D3/def1-TZVP



شکل ۳: ساختار هندسی بهینه شده صفحه گرافنی دوپه شده دوتایی AlN با روش B97-D3/def1-TZVP

مقادیر طول پیوندی اتم‌های دوپه شده در ساختار گرافنی برای ساختار دوپه شده BN و AlN به ترتیب  $1/452$  و  $1/807$  آنگستروم است. طول پیوندی BN با مقدار پیوندی دو اتم کربنی در ساختار گرافن نسبت به AlN اختلاف زیادی ندارد ولی با گنجاندن اتم با شعاع اتمی بزرگتر Al در گرافن طول پیوند افزایش قابل ملاحظه‌ای دارد.

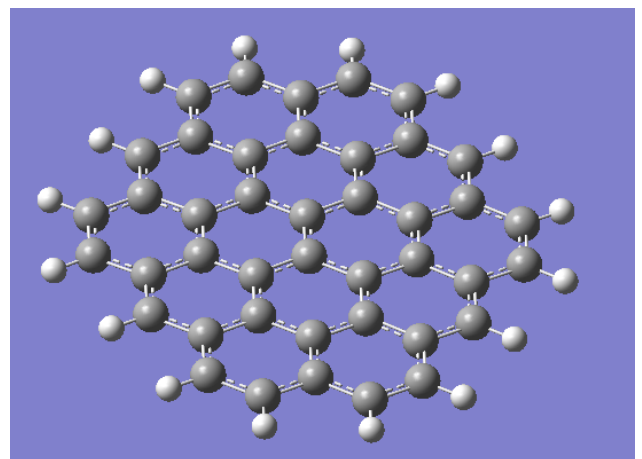
### ۳-۱- نقشه پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی

نقشه پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) در یک نقطه معین در نزدیکی مولکول، پتانسیلی است که یک بار مثبت آزمون (یک پروتون) در آن نقطه از سمت چگالی کل مولکول مورد نظر احساس می‌کند. بنابراین نقاط مثبت (قرمز) در MEP نشان دهنده نواحی است که پتانسیل بین آن نقطه مشخص و بار آزمون از

AIMALL بدست آمد [۱۴]. همچنین بهینه کردن هندسی و محاسبات گاف HOMO-LUMO با استفاده از نرم‌افزار Gaussian09 انجام شدند [۱۵].

### ۳- نتایج و بحث

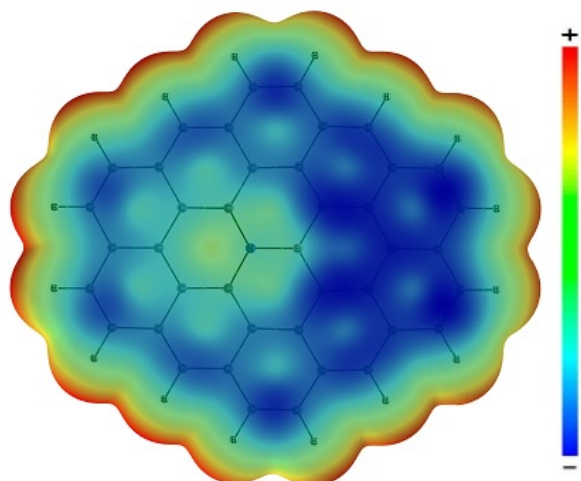
در ابتدا ساختار گرافن ۴۲ اتمی برای محاسبات انتخاب شد. مطالعات نشان می‌دهد که با افزایش تعداد اتم‌ها اثر موسوم به اثر لبه به طرز چشمگیری کاهش می‌یابد و خاصیت های الکترونی و ساختاری گرافن بهینه شده به عنوان شاخصی از ویژگی‌های گرافن واقعی تلقی می‌گردد [۱۶]. در ابتدا این صفحه گرافنی با استفاده از روش B97-D3/def1-TZVP بهینه شد و ساختار هندسی بهینه شده آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



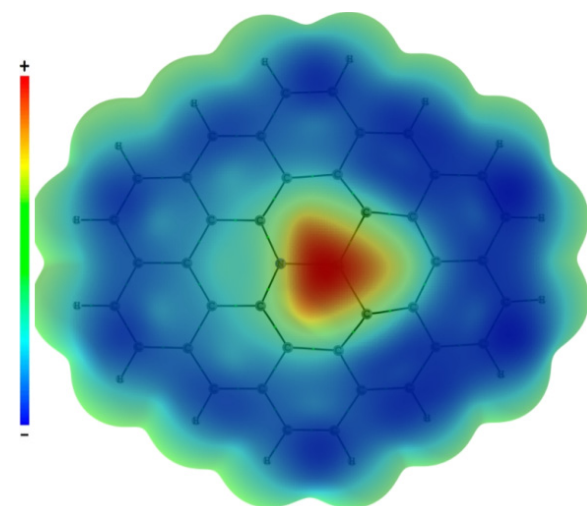
شکل ۱: ساختار هندسی C42H16 بهینه شده با روش B97-D3/def1-TZVP

مقدار گاف انرژی این ساختار بهینه شده با استفاده از تابعیت LC- $\omega$ PBE در مجموعه پایه TZVP مقدار  $1/75$  الکترون ولت و فاصله بین دو اتم کربنی  $1/4288$  آنگستروم است.

در ادامه دوپه کردن دوتایی عناصر گروه‌های ۳ و ۵ جدول تناوبی که به ترتیب به عنوان اتم‌های Triel و Pnicogen نامیده می‌شوند در الگوی ۱ و ۲ در ساختار حلقه مرکزی مدل گرافنی قرار گرفتند. به این ترتیب یک پیوند C-C با اتم‌های BN و AlN جایگزین شده است. ساختار بهینه BN و AlN بر روی صفحه گرافن ۴۲ اتمی با استفاده از روش B97-D3/def1-TZVP بهینه شدند. شکل ۲ و ۳ ساختار هندسی بهینه شده این دو ساختار را نشان می‌دهد.



شکل ۵: تصویر MEP گرافن دوپه شده با BN.

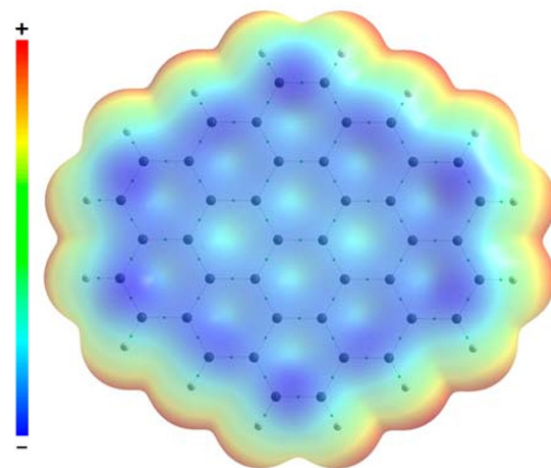


شکل ۶: تصویر MEP گرافن دوپه شده با AIN

در ساختار گرافن دوپه شده با BN جدایی بار به مقدار زیادی صورت نمی‌گیرد و فقط اتم‌های کربن سمت B کمی بار منفی به خود می‌گیرند و به رنگ آبی بیشتری نسبت به ساختار گرافنی دوپه نشده مشاهده می‌شوند. این تغییر بار جزئی به خاطر قرار گرفتن در کنار اتم B و القای مقداری بار منفی بر روی این کربن‌ها و مقداری بار مثبت بر روی B است. همچنین بار منفی اتم‌های کربن سمت N مقداری نسبت به ساختار گرافنی دوپه نشده کمتر می‌شود و رنگ آبی آنها در مقایسه با اتم‌های کربن گرافن دوپه نشده کاهش می‌یابد که ناشی از القای کمی بار مثبت بر روی این کربن‌ها و مقداری بار منفی بر روی N است [۱۸].

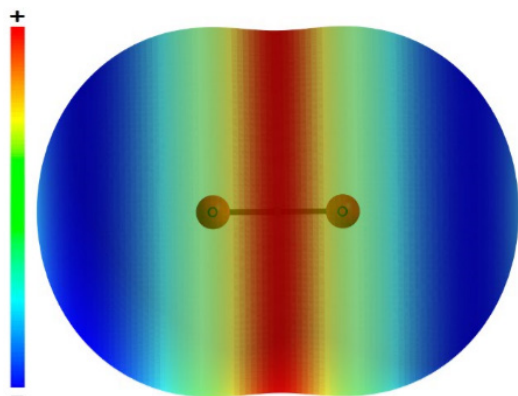
جنس دافعه است و برعکس نقاط منفی (آبی) نشان دهنده جاذبه بین آن نقطه و بار مثبت آزمون است. با این حال لازم به ذکر است که MEP در یک نقطه مشخص ضرورتاً اطلاعاتی در مورد تجمع یا تهی شدن چگالی الکترونی در آن نقطه را فراهم نمی‌کند. این بدان معنا است که MEP در یک نقطه مشخص حاصل چگالی الکترونی و هسته ای است و برای بدست آوردن اطلاعات در مورد چگالی موضعی الکترونی در یک نقطه مشخص که جزو خواص مرتبه دوم است نیاز به یک تابع موضعی است که این اطلاعات باید توسط لاپلاسیان چگالی الکترونی فراهم گردد. بنابراین از MEP می‌توانیم نواحی که مستعد جذب گونه‌های الکترون دوست یا هسته دوست است را تعیین کرد [۱۷].

شکل ۴ نقشه پتانسیل الکتروستاتیک (MEP) صفحه گرافن که در چگالی  $0.001 \text{ a.u.}$  به تصویر کشیده شده است را نشان می‌دهد. همانگونه که در تصویر مشاهده می‌شود همه صفحه به جز کناره‌های آن به رنگ آبی است. این نشان می‌دهد که صفحه گرافن به طور یکنواخت و بدون هیچ گونه ترجیح موضعی بر روی گرافن مستعد برهمکنش جاذبه ای الکتروستاتیکی با گونه های الکترون دوست است.



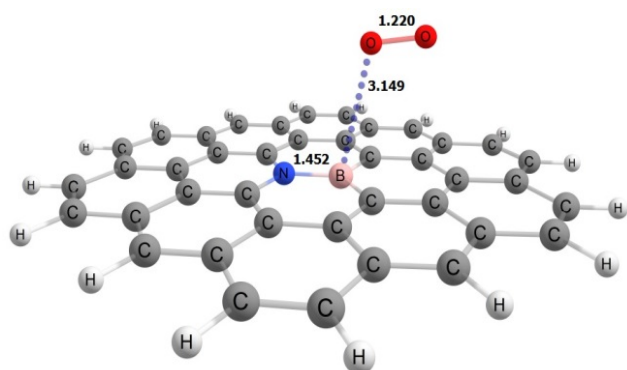
شکل ۴: تصویر MEP گرافن

تصویر MEP برای دو ساختار گرافن دوپه شده با BN و AIN در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند.

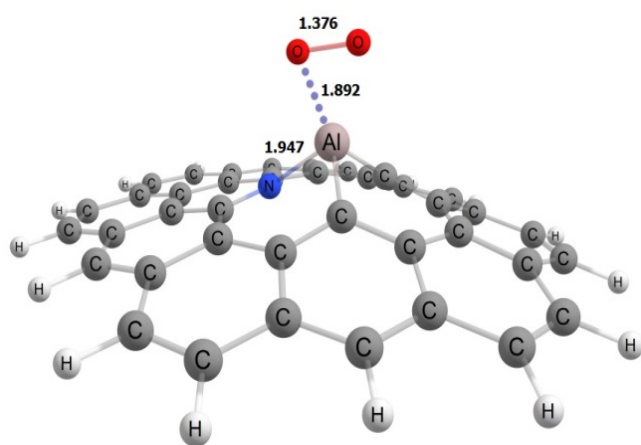


شکل ۷: تصویر MEP مولکول اکسیژن ایزوله

در ادامه ساختارهای بهینه کمپلکس‌های اکسیژن با گرافن‌های دوپه شده با BN و AlN به ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده‌اند.



شکل ۸: ساختار بهینه شده کمپلکس اکسیژن با گرافن دوپه شده با BN با روش B97D در مجموعه پایه def1-TZVP. فواصل در شکل بر حسب آنگستروم است



شکل ۹: ساختار بهینه شده کمپلکس اکسیژن با گرافن دوپه شده با AlN با روش B97D در مجموعه پایه def1-TZVP. فواصل در شکل بر حسب آنگستروم است

در مقایسه با ساختار BN ساختار AlN جدایی بار بیشتری را نشان می‌دهد و بر روی Al بار مثبت بیشتری با تغییر رنگ قرمز نسبت به B مشاهده می‌شود. این ساختار دو مرکز برهمکنشی برای جذب گونه‌های هسته دوست (Al) و الکترون دوست (N) را بر روی ساختار گرافنی فراهم می‌کند و برای جذب و اکسایش CO کنار مولکول اکسیژن مراکز فعالی را فراهم می‌نماید. همچنین در این ساختار ناحیه مثبت بر روی Al به عنوان  $\pi$ -hole شناخته و گرافن به جایگاه فعالی با منشا  $\pi$ -hole مجهز می‌شود [۱۹].

### ۳-۲- بررسی برهمکنش کمپلکس‌های گرافن دوپه شده با اکسیژن

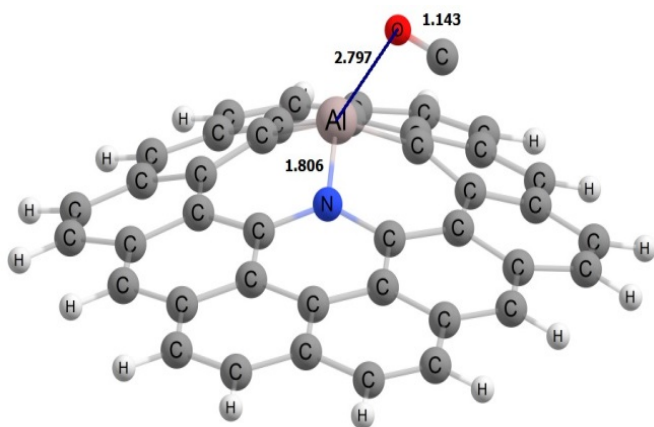
فعالسازی مولکول اکسیژن مرحله تعیین کننده در اکسیداسیون CO فرایند است. بنابراین در این بخش برهمکنش اکسیژن با گرافن‌های دوپه شده مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدین منظور آرایش الکترونی اکسیژن در حالت پایه که سه‌تایی است انتخاب شده است [۲۰].

مولکول اکسیژن با روش B97D در مجموعه پایه def1-TZVP بهینه شده که فاصله پیوندی آن ۱/۲۱۸ آنگسترم است. شکل ۷ تصویر MEP مولکول اکسیژن را در حالت ایزوله نمایش می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود نواحی منفی در راستای پیوند O-O بر روی اتم‌های O قرار گرفته است. جهت گیری مولکول اکسیژن نسبت به گرافن در کمپلکس‌های آن با گرافن دوپه شده کاملاً منطبق بر نقشه MEP مولکول اکسیژن و کمپلکس‌های گرافن دوپه شده است. بدین صورت که اکسیژن از سمت ناحیه منفی MEP خود به ناحیه مثبت گرافن واقع بر روی اتم‌های B یا Al نزدیک می‌شود. همانطور که بحث شد این نواحی مثبت که به نام  $\pi$ -hole شناخته می‌شوند نشان دهنده اوربیتال Pz خالی اتم‌های B و Al است. بنابراین وجود Al یا B با اوربیتال Pz خالی ناحیه فعالی را در گرافن ایجاد می‌کند که می‌تواند مولکول اکسیژن را به دام اندازد.

## ۳-۳- بررسی برهمکنش کمپلکس‌های گرافن دوپه شده با مونوکسید کربن

بررسی‌های انجام شده نشان دهنده آن است که ترکیب‌های دوپه شده B بر روی گرافن برهمکنش مطلوبی با اکسیژن ندارند و تغییرات نشان دهنده آن است که این گرافن‌های دوپه شده نمی‌توانند قدرت مناسبی برای فعالسازی اکسیژن و تسریع فرایند اکسیداسیون CO داشته باشند [۵]. از این رو ادامه مطالعات بر روی ساختارهای گرافنی دوپه شده با Al انجام خواهد شد. در ادامه برهمکنش مولکول CO با ساختار AlN مورد بررسی قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود CO از سمت اکسیژن خود به Al نزدیک می‌شود.

بنابراین Al نه تنها مرکزی است که مولکول اکسیژن را به خود جذب می‌کند بلکه CO هم تمایل به جذب در این مرکز دارد. بنابراین در فرایند جذب و به تبع آن فرایند کاتالیستی، رقابتی بین CO و اکسیژن برای جذب در سایت فعال Al رخ خواهد داد.



شکل ۱۰: ساختار بهینه شده کمپلکس CO با گرافن دوپه شده با AlN با روش B97D در مجموعه پایه def1-TZVP. فواصل در شکل بر حسب آنگستروم است

مقادیر انرژی برای ساختار گرافنی دوپه شده با AlN برابر  $3/64 \text{ kcal/mol}$  بدست آمد. که این مقدار انرژی در مقایسه با برهمکنش مولکول اکسیژن کم است.

نتایج بدست آمده از ساختارهای بهینه شده گرافنی مختلف با مولکول اکسیژن به طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. پارامترهای ساختاری و انرژی برهمکنش اکسیژن ایزوله و کمپلکس‌های اکسیژن با گرافن‌های دوپه شده. فواصل بر حسب آنگستروم می‌باشد. (T عناصر دوپه شده گروه ۳ که همان B و Al است. P عنصر دوپه شده گروه ۵ یا همان نیتروژن است).

ساختار	$R_{T3-O}$	$R_{O-O}$	$E_{int}$ (kcal/mol)
O <sub>2</sub>	-	1/218	-
G42-BN	3/149	1/220	-2/08
G42-AlN	1/947	1/376	-52/04

مقایسه فاصله اکسیژن با B و Al در کمپلکس‌ها نشان می‌دهد زمانی که گرافن با Al دوپه می‌شود نسبت به حالتی که B به عنوان اتم دوپه شده استفاده می‌شود طول پیوندی کوتاهتری دارد. هرچند که ضرورتاً طول پیوند کوتاهتر به طور کلی دال بر پیوند قویتر نیست با این حال می‌توان به صورت کیفی نتیجه گرفت که وجود Al سطح فعال موثرتری را نسبت به B برای جذب اکسیژن فراهم می‌کند.

فاصله پیوندی مولکول اکسیژن در حالت ایزوله مقدار 1/218 آنگستروم است. همچنین مقایسه تغییرات طول پیوند O-O در حالت ایزوله با مقدار آن در کمپلکس‌ها زمانی تغییرات بزرگتری را نشان می‌دهد که Al دوپه شده است. بنابراین به نظر می‌رسد که Al نسبت به B فعال کننده قویتری برای اکسیژن است که این می‌تواند به  $\pi$ -hole مثبت و بزرگتر Al نسبت به B مربوط باشد.

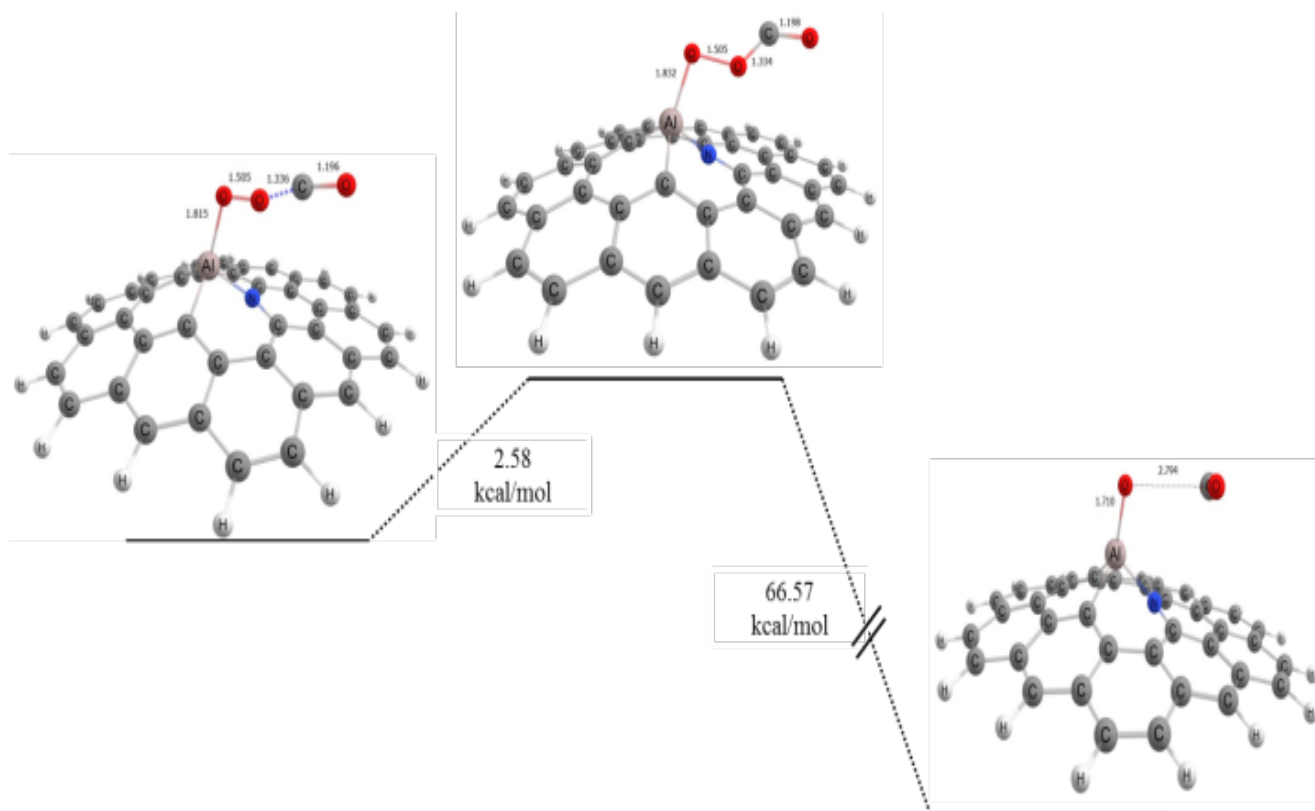
همچنین مقادیر انرژی برهمکنش اکسیژن با ساختارهای دوپه شده نشان می‌دهد که ساختار دارای Al دارای مقدار انرژی خیلی بیشتری در مقایسه با ساختار دارای B است که نتایج قبلی را تایید می‌کند.

## ۳-۴- بررسی مکانیسم اکسایش CO بر روی ساختار دوپه شده با AlN

گازی با مولکول دوم برهمکنش و بدون جذب شدن بر روی سطح واکنش می‌دهد [۲۲].

در این کار هر دو مکانیسم لانگمویر-هیشلوود و الی-ریدل برای اکسایش CO بر روی کاتالیست گرافنی دوپه شده با AlN مورد بررسی قرار گرفت. که در مکانیسم اول CO و اکسیژن هر دو بر روی سطح جذب می‌شوند و با هم واکنش می‌دهند ولی در مورد دوم مولکول CO به طور مستقیم با اکسیژن فعال شده توسط کاتالیست واکنش می‌دهد. لی و همکارانش مشاهده کرده‌اند که اکسایش CO می‌تواند با مکانیسم دو مرحله‌ای الی-ریدل صورت گیرد ولی از لحاظ سینتیکی مکانیسم لانگمویر-هیشلوود مناسب نیست [۴]. در این تحقیق نیز مکانیسم الی-ریدل مناسب بوده و اکسایش CO بر روی گرافن دوپه شده با AlN طی دو مرحله صورت می‌گیرد. مکانیسم اکسایش مرحله اول در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

برای بررسی مکانیسم اکسایش CO از دو مکانیسم لانگمویر-هیشلوود (LH) و الی-ریدل (ER) استفاده می‌شود. واکنش‌های روی سطح واکنش‌هایی هستند که حداقل یکی از مراحل مکانیسم شامل جذب یک یا چند واکنشگر بر روی سطح باشد. مکانیسم این واکنش‌ها و سرعت‌های آنها برای کاتالیست‌های ناهمگن بسیار مهم است. در مکانیسم لانگمویر-هیشلوود که در سال ۱۹۲۱ بوسیله اروینگ لانگمویر پیشنهاد و در سال ۱۹۲۶ بوسیله کایرل هیشلوود توسعه داده شد هر دو مولکول واکنش دهنده بر روی مراکز همسایه جذب شده و مولکول‌های جذب شده باعث انجام واکنش دو مولکولی می‌شوند [۲۱]. در مکانیسم الی-ریدل که در سال ۱۹۳۸ بوسیله این دو دانشمند پیشنهاد شده است فقط یک مولکول جذب می‌شود و دیگری مستقیماً در فاز



شکل ۱۱: شماتیک پروفایل انرژی مربوط به ساختارهای محلی در مسیر انرژی کمینه برای اکسایش CO بر روی ساختار گرافنی دوپه شده با AlN

دوپه شده با AIN از مکانیسم الی-ریدل است و در مرحله دوم اکسایش هیچ گونه انرژی فعالسازی دیده نمی‌شود که بیانگر واکنشی سریع است. از این رو کاتالیست گرافن دوپه شده با AIN می‌تواند نامزد خوبی برای استفاده برای اکسایش CO و پایه کاتالیست برای استفاده در پیل سوختی باشد.

## تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی مصوب در باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان می‌باشد. نویسندگان این مقاله مراتب قدرانی و تشکر خود را از باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان بابت حمایت مالی از این تحقیق به عمل می‌آورند.

## مراجع

- [1] W. M. Haynes, CRC handbook of chemistry and physics: CRC press, 2014.
- [2] S. Royer, D. Duprez, "Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides, ChemCatChem, 3, 24-65, 2011.
- [3] J. Baschuk, X. Li, "Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells," International Journal of Energy Research, 25, 695-713, 2001.
- [4] Y. Li, Z. Zhou, G. Yu, W. Chen, Z. Chen, "CO catalytic oxidation on iron-embedded graphene: computational quest for low-cost nanocatalysts," The Journal of Physical Chemistry C, 114, 6250-6254, 2010.
- [5] Y. H. Lu, M. Zhou, C. Zhang, Y.-P. Feng, "Metal-embedded graphene: a possible catalyst with high activity," The Journal of Physical Chemistry C, 113, 20156-20160, 2009.
- [6] R. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, "Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp<sup>2</sup> and sp atoms," The Journal of chemical physics, 87, 6687-6699, 1987.
- [7] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, "Synthesis of graphene and its applications: a review," Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 35, 52-71, 2010.

همانطور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است فاصله پیوندی مولکول اکسیژن از ۱/۳۷۶ برای برهمکنش با ساختار گرافنی دوپه شده با AIP تنها به مقدار ۱/۵۰۵ آنگستروم در کنار CO می‌رسد که نشان دهنده فعال شدن اکسیژن با Al است و یکی از اتم‌های مولکول اکسیژن با Al پیوند برقرار کرده است. در ادامه در مرحله گذار (TS) فاصله برهمکنشی مولکول CO با مولکول اکسیژن به مقدار ۱/۳۳۴ آنگستروم می‌رسد و در نهایت مولکول دی‌اکسیدکربن از ساختار جدا شده و یکی از اتم‌های اکسیژن به صورت جذب شده در مرحله آخر (FS) می‌ماند. در این مکانیسم مقدار انرژی فعالسازی برای مرحله اول ۲/۵۸ kcal/mol است که از مقادیر انرژی بدست آمده برای N و P دوپه شده تک اتمی در گرافن که به ترتیب ۱۵/۸ و ۴/۴ kcal/mol می‌باشند کمتر است [۱۰].

در مرحله دوم انرژی فعالسازی برای برهمکنش CO با اتم اکسیژن جذب شده بر روی ساختار گرافنی دوپه شده با AIN وجود ندارد که نشان دهنده واکنشی سریع است.

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش ساختار گرافنی ۴۲ اتمی با اتم‌های دوتایی BN و AIN دوپه شد و به عنوان کاتالیست برای بررسی اکسایش CO مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که ساختار دارای اتم Al بار جزئی مثبت بیشتری را برای جذب گونه‌های هسته دوست فراهم می‌کند از آنجایی که مولکول اکسیژن گونه‌ای با الکترون-های جفتی غیرپیوندی می‌باشد تمایل برهمکنش بالاتری با Al در مقابل B دارا است. از این رو نتایج نشان داد که مولکول اکسیژن برهمکنش با انرژی قابل توجهی با ساختار گرافنی دوپه شده با Al دارد. فاصله پیوندی اتم‌های تشکیل دهنده مولکول اکسیژن بیانگر برهمکنش بهتر و تمایل مولکول به شکستن پیوندش می‌باشد که این فاصله پیوندی در ساختار دوپه شده با B به مقدار جزئی تغییر نمود ولی در ساختار دوپه شده با Al فاصله پیوندی به مقدار قابل توجهی افزایش داشته است. در ادامه برهمکنش ساختار AIN مولکول CO مورد بررسی قرار گرفت و برخلاف تصور از سمت اکسیژن خود به Al نزدیک می‌شد ولی انرژی برهمکنش خیلی کمتری از مولکول اکسیژن دارد. همچنین بررسی های سینتیکی نشان دهنده پیروی واکنش اکسایش CO بر روی ساختار گرافنی



- Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson et al., Gaussian," Inc., Wallingford CT, 2009.
- [16] D. A. Abanin, P. A. Lee, L. S. Levitov, "Spin-filtered edge states and quantum Hall effect in graphene," *Physical Review Letters*, 96, 176803, 2006.
- [17] P. Politzer, D. G. Truhlar, "Chemical applications of atomic and molecular electrostatic potentials: reactivity, structure, scattering, and energetics of organic, inorganic, and biological systems" Springer Science & Business Media, 2013.
- [18] A. A. Peyghan, M. Noei, S. Yourdkhani, "Al-doped graphene-like BN nanosheet as a sensor for para-nitrophenol: DFT study," *Superlattices and Microstructures*, 59, 115-122, 2013.
- [19] H. Wang, W. Wang, W. J. Jin, " $\sigma$ -hole bond vs  $\pi$ -hole bond: a comparison based on halogen bond," *Chem. Rev.*, 116, 5072-5104, 2016.
- [20] P. Giannozzi, R. Car, G. Scoles, "Oxygen adsorption on graphite and nanotubes," *The Journal of chemical physics*, 118, 1003-1006, 2003.
- [21] R. Baxter, P. Hu, "Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred," *The Journal of chemical physics*, 116, 4379-4381, 2002.
- [22] W. Kim, J. Ree, H. Shin, "Eley– Rideal Dynamics of the Chlorine Atom Abstraction of Hydrogen Chemisorbed on Silicon," *The Journal of Physical Chemistry A*, 103, 411-419, 1999.
- [8] E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura, I. Honma, "Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface," *Nano letters*, 9, 2255-2259, 2009.
- [9] S. Nigam, C. Majumder, "CO Oxidation by BN– Fullerene Cage: Effect of Impurity on the Chemical Reactivity," *ACS nano*, 2, 1422-1428, 2008.
- [10] M. D. Esrafil, R. Mohammad-Valipour, S. M. Mousavi-Khoshdel, P. Nematollahi, "A Comparative Study of CO Oxidation on Nitrogen- and Phosphorus-Doped Graphene," *ChemPhysChem*, 16, 3719-3727, 2015.
- [11] V. A. Margulis, E. Muryumin, "Atomic oxygen chemisorption on the sidewall of zigzag single-walled carbon nanotubes," *Physical Review B* 75, 035429, 2007.
- [12] J. Beheshtian, M. T. Baei, A. A. Peyghan, "Theoretical study of CO adsorption on the surface of BN, AlN, BP and AlP nanotubes," *Surface Science*, 606, 981-985, 2012.
- [13] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *Journal of computational chemistry*, 27, 1787-1799, 2006.
- [14] T. A. Keith, T. Gristmill, "AIMAll (Version 16.10. 31)," Software, Overland Park KS, USA, 2016.
- [15] R. A. Gaussian09, "1, MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR

# A comparative DFT study of CO oxidation on BN and AlN doped graphene

M. Amani<sup>1\*</sup>, S. Sadeghi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Young Researchers and Elite club, Robotkarim Branch, Islamic Azad University, Robotkarim, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

**Abstract:** Carbon monoxide mainly causing serious problems for environmental and catalyst systems, such as fuel cells. Oxidation of CO to CO<sub>2</sub> causes it to be separated from the catalyst surface and it is an effective way to reduce these problems. In this work, the graphene substrate was doped with different atoms targeting the CO oxidation. Third group atoms (Boron (B) and Aluminum (Al)) and fifth group atoms (N) were used for graphene doping and the final catalysts were BN and AlN doped structures. The electronic structure and catalytic properties of binary BN, Al-doped graphene were investigated through density functional theory (DFT). Results show that the AlN doped graphene strictly activates the oxygen reactivity compared to BN one. The activation energy of CO oxidation on AlN is done through Eley-Rideal mechanism as follows:  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_{\text{ads}}$ , the energy value is about 2.58 kcal mol<sup>-1</sup>. Also, the second oxidation step is occurred through the adsorption of oxygen on AlN doped graphene with no energy barrier. Thus, the substitution of a C-C bond with Al-N is an effective way to design the graphene based catalysts for CO oxidation.

**Keywords:** Graphene, Dopping, CO oxidation mechanism