

مروری بر تغییرهای ساختار الکترونی در جذب مایع‌های یونی تنظیم پذیر با نانوساختارها

راضیه طالائی

گروه شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

بهزاد خلیلی*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

مسعود مختاری

گروه شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

چکیده: در این مقاله مروری، مطالعه سیستماتیک بر جذب فیزیکی انواع مایع‌های یونی با کاتیون‌های گوناگون، بررسی برهمکنش‌های مولکولی بین کاتیون‌ها و آنیون‌های مایع‌های یونی تنظیم پذیر، بررسی نانوساختارهای گوناگون بر پایه گرافن، سیلیسیم، ژرمانیوم و بور- نیتريد بدون نقص و مقایسه پایداری بین انواع نانوساختارها و ایجاد نقص بر روی آن‌ها (نقص روزنه‌ای و استون‌والز) و مطالعه تأثیر تغییرهای جذب انواع مایع‌های یونی بر نانوساختارهای گوناگون بدون نقص و نقص‌دار بر ویژگی‌های فیزیکی از جمله: انرژی اتصال، انرژی برهمکنش، شکاف انرژی، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی و طیف جذبی انجام شده است.

واژگان کلیدی: مایع‌های یونی، نانوساختارها، نقص، ویژگی‌های فیزیکی، جذب فیزیکی.

KEYWORDS: Ionic liquids, Nano structures, Defect, Physical properties, Physical adsorption

مقدمه

و آرتزیوان^۴ در سال‌های ۱۹۷۰ تا ۱۹۸۰ میلادی اولین نسل مایع‌ها یونی بر پایه کاتیون‌های ایمیدازولیوم و پیریدینیوم را با آنیون‌هایی از نوع هالیدها و تترا هالوژن آلومینات، گزارش کردند که در باتری‌ها به عنوان الکترولیت به کار می‌رفتند [۴]. در سال ۱۹۹۲ میلادی ویلکس با جایگزین کردن آنیون تترا فلوئورو بورات به جای آنیون‌های حساس به رطوبت، نسل دوم و اولین مایع‌های یونی

مایع‌های یونی نوعی الکترولیت دارای یون‌ها هستند که با نقطه ذوب پایین (کمتر از ۱۰۰ درجه سلیسیوس) از نمک‌های مذاب متمایز شده‌اند و همانند نمک‌های مذاب دارای ساختار بلوری یونی- کووالانسی هستند [۱،۲]. پائول والدن^۱، اولین مایع یونی دمای اتاق را با نقطه ذوب °C ۱۴-۱۳ در سال ۱۹۱۴ میلادی به عنوان اتیل آمونیوم نیترات [EtNH₃][NO₃] معرفی کرد [۳]. ویلکس^۲، هاسی^۳

* عهده‌دار مکاتبات

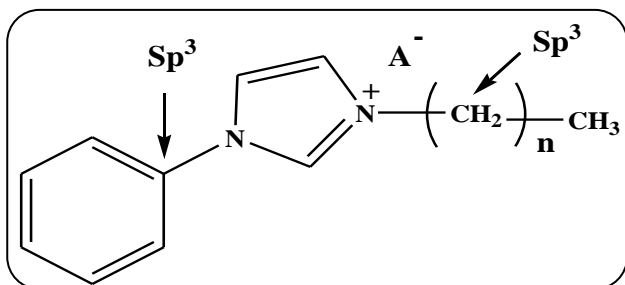
+Email: b.khalili@guilan.ac.ir

(۱) Paul Walden

(۲) Wilkes

(۳) Hussi

(۴) Azterivan



شکل ۱ - ساختار کلی مایع‌های یونی آریل-آلکیل تنظیم پذیر بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم [۱۴]

اتم‌هایی با هیبریداسیون sp^3 بر روی دو اتم نیتروژن در حلقه ایمیدازولیوم یا حلقه تری‌آزولیوم هستند و می‌توانند استخلاف‌های الکترون کشنده و یا الکترون دهنده متنوعی را در موقعیت‌های ارتو، متا و پارا حلقه فنیل داشته باشند و به دلیل داشتن ساختار حلقوی آروماتیک و استخلاف‌های متنوع بر روی حلقه فنیل اثرهای فضایی، القایی و رزونانسی خوبی از خود نشان می‌دهند. TAAILs به برهمکنش‌های واندروالسی محدود نمی‌شوند بلکه در برهمکنش‌های $\pi-\pi$ نیز شرکت می‌کنند که برای فرایندهای جداسازی و همچنین کاتالیستی مهم هستند. این ویژگی‌ها کمک می‌کنند تا ویژگی‌های این دسته از مایع‌های یونی برای کاربردهای گوناگون قابل تنظیم باشند. کاتیون‌ها در TAAILs نیز مانند مایع‌های یونی استاندارد، می‌توانند با آنیون‌هایی چون PF_6^- ، BF_4^- ، NTf_2^- ، هالیدها و غیره بدون محدودیت برهمکنش کنند. شکل ۱ ساختار کلی مایع‌های یونی آریل آلکیل تنظیم‌پذیر را نشان می‌دهد [۱۴]. تعویض آنیون از Br^- به NTf_2^- در مایع‌های یونی آریل-آلکیل تنظیم‌پذیر نقطه ذوب را $120-100$ درجه سلسیوس کاهش می‌دهد [۱۵]. با افزایش طول زنجیر آلکیلی نقطه ذوب TAAILs کاهش می‌یابد [۱۳]. TAAILs با زنجیر آلکیل بیش‌تر از پنج اتم کربن و سه استخلاف متیل بر روی حلقه فنیل (۲، ۴، ۶- تری متیل فنیل (مزیتیل))^۵ و آنیون‌های PF_6^- ، BF_4^- و NTf_2^- مایع‌های یونی در دمای اتاق می‌باشند. دمای تجزیه‌ای در مایع‌های یونی به طور عمده به نوع آنیون‌ها بستگی دارد و برای TAAILs به طور چشمگیری بالاتر از مایع‌های یونی استاندارد می‌باشد. دمای تجزیه‌ای نمک‌های آلکیل مزیتیل ایمیدازولیوم با آنیون NTf_2^- مستقل از طول زنجیر آلکیلی است و در حدود $440^\circ C$ می‌باشد.

پایدار در هوا و آب را با کاتیون ۱-اتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم سنتز کردند که به عنوان محیط واکنش برای انواع واکنش‌های آلی به کار رفتند [۵]. در آغاز قرن حاضر دیوز^۱، نسل سوم مایع‌های یونی را با مفهوم کار ویژه^۲ مطرح نمود [۶]. در این نسل از مایع‌های یونی، آنیون‌ها، کاتیون‌ها یا هر دو یون به طور کووالانسی به یک گروه عاملی متصل شدند تا برای فرایندهای سنتزی، جداسازی، کاتالیستی یا الکتروشیمی مناسب باشند [۷].

مایع‌های یونی (ILs) به طور کلی دارای کاتیون‌های آلی نامتقارن بزرگ و آنیون‌های معدنی و یا آلی هستند [۸]. در ساخت مایع‌های یونی از کاتیون‌ها و آنیون‌هایی استفاده شده است که بلور فاز جامد آن‌ها ناپایدار و ساختار کاتیونی آن به طور نسبی بزرگ‌تر از ساختار آنیونی است و موازنه برهمکنش‌های یون-یون و تقارن مولکولی در آن‌ها وجود دارد. از جمله ویژگی‌های مایع‌های یونی می‌توان به حلالیت بالا اشاره کرد که به عنوان یک حلال می‌تواند در بازه گسترده‌ای از برهمکنش‌ها از نیروهای ضعیف (نیروهای واندروالسی [۹] و پراکندگی^۳ [۱۰]) تا نیروهای قوی (برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی [۱۱] پیوند هالوژنی [۱۲] و دوقطبی-دوقطبی) شرکت کنند. قدرت نیروهای بین مولکولی در مایع‌های یونی، به خوبی میزان حلالیت مواد گوناگون را در آن‌ها مشخص کرده است. مایع‌های یونی غیر فرار و اشتعال ناپذیرند و می‌توانند در سامانه‌های خلاء به کار گرفته شوند و مشکل‌های به علت آلودگی حلال‌های مولکولی با فراریت بالا را ندارند. مایع‌های یونی عموماً پایداری گرمایی، شیمیایی و الکتروشیمیایی قابل قبول با بازه گسترده از مایع بودن تا $300^\circ C$ را دارند، لذا می‌توانند به مدت طولانی بدون آن که تجزیه شوند در انبار نگهداری شوند.

از خانواده مایع‌های یونی می‌توان مایع‌های یونی آریل-آلکیل تنظیم پذیر (TAAILs) عامل‌دار شده را نام برد که در هوا و آب پایدارند و برای اهدافی مانند آبرکاری الکتریکی مواد نیمه هادی و فلزی، واکنش‌های کاتالیستی، استخراج فلزها و کاربردهای دارویی طراحی و پیشنهاد شده‌اند. TAAILs اولین بار توسط استراسنر^۴ در سال ۲۰۰۹ میلادی معرفی شدند [۱۳]. این دسته از مایع‌های یونی، به روشنی متفاوت از مایع‌های یونی استاندارد (دی آلکیل ایمیدازولیوم) هستند. TAAILs دارای یک استخلاف آریلی متشکل از اتم‌هایی با هیبریداسیون sp^2 و یک استخلاف آلکیلی متشکل از

(۱) Dioz

(۳) Dispersion

(۵) Mesityl

(۲) Task-specific

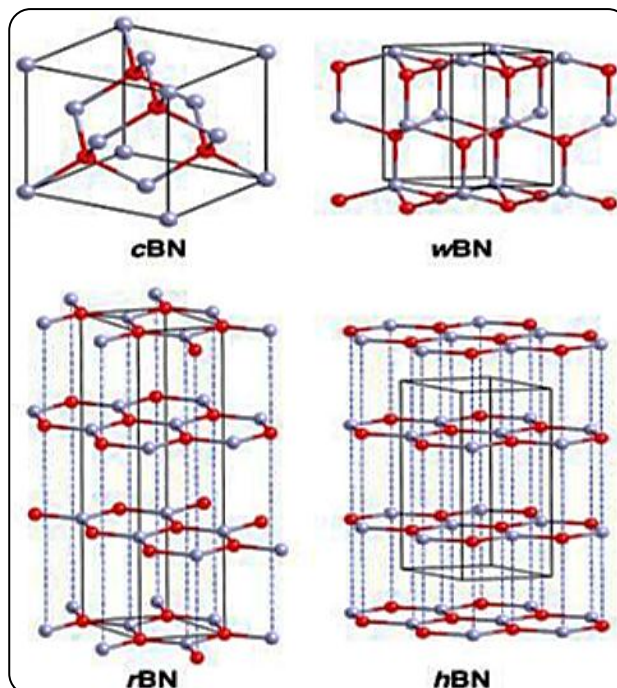
(۴) Strasner

زنجیره آلکیلی، عامل دار کردن زنجیره آلکیلی، عامل دار کردن حلقه فنیل با استخلافهای الکترون کشنده و الکترون دهنده در موقعیت‌های گوناگون حلقه فنیل و تغییر نوع آنیون به خوبی برای کاربردهای گوناگون تنظیم نمود.

هدف از این کار مطالعه شیمی محاسبه‌ای ساختار الکترونی مایع‌های یونی تنظیم پذیر روی سطح نانوساختارهای بدون نقص و دارای نقص‌های روزنه‌ای و استون والز و بررسی برهمکنش غیر کووالانسی بین سطوح نانوساختارها و مایع‌های یونی تنظیم پذیر است. محاسبه‌ها عمدتاً با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ و به کمک کامپیوتر با روش M06-2X و مجموعه پایه cc-pvdz بهینه شده‌اند و تغییرهای جذب فیزیکی مایع‌های یونی تنظیم پذیر با سطوح نانوساختارهای بهینه شده را به روش مقدارهای به دست آمده از انرژی اتصال، انتقال بار، پارامترهای هندسی و الکترونی و پیک جذبی کمپلکس‌های مایع یونی نانورقه مورد بررسی قرار گرفته است.

نانومواد

ساختارهای نانو کاربردهای زیادی دارند و این کاربردها باعث جذابیت این موضوع در علم نانوفناوری شده است. نانوفناوری در علمی مانند: الکترونیک، برق (قدرت)، رایانه، صنایع شیمیایی، داروسازی، بهداشت و محیط‌زیست، تکنولوژی اطلاعات، بیوتکنولوژی، پزشکی، انرژی و ... کاربرد دارد. هدف اصلی در این مقاله بررسی ویژگی‌های جذب این مواد با ساختار نانو می‌باشد. نانومواد را بر اساس بعد (اندازه) به چهار گروه تقسیم کردند: مواد صفر بعدی (نقطه‌های کوانتومی)، مواد یک بعدی (نانولوله‌ها و نانوفیبرها)، مواد دو بعدی (صفحه‌های فیلاسیلیکیت) و مواد سه بعدی (مواد با فاز نانومتری) تقسیم شده است [۱۶]. از بین نانوساختارهای گوناگون در این مقاله به نانوصفحه‌های بور-نیتتریدی پرداخته شد که شامل حلقه‌های شش وجهی از اتم‌های بور و نیتروژن بوده و به صورت شیمیایی تهیه شده است. برای اولین بار در سال ۱۸۴۲ میلادی به وسیله بالمان^۱ و همکاران از واکنش بین اسید بورونیک و پتاسیم سیانید تهیه شد [۱۷]. تا اوایل سال‌های ۲۰۱۱ میلادی، پایدار کردن این ترکیب به صورت پودر و اشکال فشرده شده با گرما امکان پذیر نبود. با استفاده از فناوری‌های نوین، بور-نیتترید به عنوان یک ماده پیشرفته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه و قابل استفاده به صورت‌های گوناگون تهیه شد (شکل ۲) [۱۸].



شکل ۲ - طرحی از انواع ساختارهای بلوری بور-نیتترید، دایره‌های قرمز و بنفش به ترتیب موقعیت اتم‌های بور و نیتروژن و اشکال با خط‌های سیاه سلول واحد را نشان داده شده و خط‌های نقطه چین عمودی آبی موقعیت نسبی اتم‌ها را در هر لایه مشخص کرده است [۱۸]

مطابق با آنالیزهای گرمایی (TGA) مایع‌های یونی تنظیم‌پذیر دارای مقدار ناچیز آب هستند و امتزاج پذیری و انحلال‌پذیری آن‌ها در حلال‌های قطبی و یا غیرقطبی همانند مایع‌های یونی استاندارد می‌باشد و به شدت به طول زنجیر آلکیلی، نوع استخلاف و آنیون‌ها وابسته است [۱۳]. این ویژگی‌ها مختص به مایع‌های یونی تنظیم‌پذیر بر پایه ایمیدازولیوم نمی‌باشد بلکه چنین ویژگی‌هایی در مایع‌های یونی تنظیم‌پذیر بر پایه تری‌آزولیوم و بنزایمیدازولیوم نیز مشاهده شده است [۱۵]. به علاوه ویژگی‌های مایع‌های یونی تنظیم‌پذیر تحت تأثیر گروه‌های استخلافی متفاوت در موقعیت پارا حلقه فنیل می‌باشد. نقطه ذوب TAAILs با استخلاف‌های الکترون‌کشنده NO_2 و هالوژن‌ها افزایش بیش‌تری را نسبت به استخلاف‌های الکترون دهنده مانند OMe، Me و OEt نشان می‌دهند. بررسی‌های نظری نشان می‌دهد که توزیع بار در مایع‌های یونی دی آلکیلی بر روی زنجیر آلکیلی متمرکز است در حالی که در مایع‌های یونی تنظیم‌پذیر حدود ۷۰ درصد از بار بر روی حلقه ایمیدازولیوم متمرکز است [۱۴]. بنابراین می‌توان ویژگی‌های شیمی فیزیکی این دسته از مایع‌های یونی را با تغییر طول

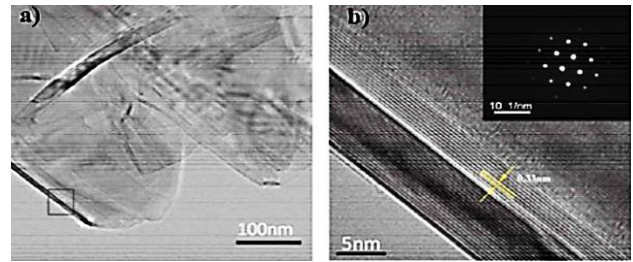
(۱) Balmain

پژوهشگران بوده و در سال‌های اخیر مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته است. این ترکیب، یک آنالوگ ساختاری از گرافن با فضای بین لایه‌ای ۱/۳۳ نانومتر است که قابلیت تشکیل ساختار یک بعدی و دو بعدی همانند کربن نانوتیوب و گرافن را دارد. با این که ساختار بور-نیتريد مانند گرافن قدرت مکانیکی و هدایت گرمایی دارد ولی به دلیل انرژی زیاد شکاف نوار، عایق الکتریسیته است [۲۳]. این مواد به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و هزینه ساخت پایین به عنوان یک نگهدارنده ایده‌آل برای اتم‌های فلزی یا کلاسترها در کاتالیست‌های ناهمگن مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۴]. برخلاف گرافن ساختار بور - نیتريدی یک نیمه رسانا با شکاف انرژی گسترده است (بیش‌تر از 0.5 الکترون ولت یا >0.5 الکترون ولت) که باعث ایجاد ویژگی‌های الکتریکی و شیمیایی بسیار متنوع در ساختار بور-نیتريد می‌شود [۲۵].

همچنین به دلیل حضور پیوندهای B-N این ترکیب به نسبت یونی است و پایداری گرمایی بالاتری نسبت به گرافن دارد [۲۶،۲۷]. با بررسی‌های کامات و همکاران بر روی ساختار بور-نیتريد هگزائگونال، آن‌ها نشان دادند که این ساختار به دلیل وجود پیوند قطبی B-N در آن، یک ساختار یکنواخت هم الکترون با شکاف باند غیر صفر است [۲۸]. برای تنظیم ویژگی‌های مغناطیسی و الکترونیکی ساختارهای بور-نیتريد، اصلاح‌های متناسب با اهداف مورد نظر روی آن‌ها انجام گرفته است. از جمله روش‌های اصلاحی را که می‌توان نام برد شامل: روش‌های فیزیکی مانند: کاربرد میدان الکتریکی و کشش، و روش‌های شیمیایی مانند: عامل‌دار کردن، نقص (نقص روزنه‌ای^۱)، نقص به علت چرخش پیوند (استون-والز)^۲ و آلتیدگی یا دوپه^۳ کردن. روش‌های فیزیکی به طور مستقیم مقدار نوار را تغییر می‌دهند در حالی که در روش‌های شیمیایی، تغییر در میزان شکاف نوار باعث ایجاد نوارهای نوین در ناحیه درونی شکاف نوار می‌شود [۲۹]. از بین روش‌های اصلاحی ذکر شده، برای بهبود ویژگی‌های نانولوله‌های بور-نیتريد به روش‌های شیمیایی زیر می‌پردازیم:

عامل‌دار کردن نانولوله‌ها

محدودیت در کاربرد نانولوله‌های بور - نیتريد به دلیل بزرگ بودن نوار و حلالیت کم آن در حلال‌های آلی منجر به اصلاح نمودن ویژگی‌های ساختاری و الکترونی در نانولوله‌ها می‌شود که



شکل ۳ - (a) تصویر TEM نانوصفحه‌های بور-نیتريد و (b) تصویر HRTEM نانوصفحه‌هایی که تا خوردگی در لبه‌ها را نشان می‌دهد بخش الحاقی، تصویر شبکه ساختار شش گوشه‌های بور-نیتريد است [۱۹]

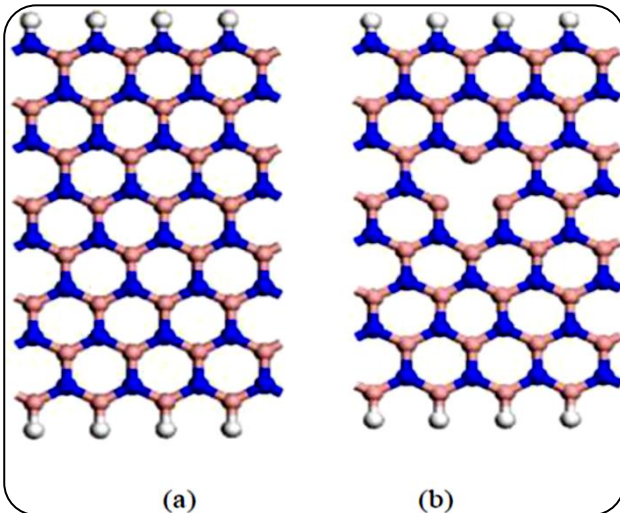
پس از پیدایش کربن نانوتیوب، مطالعه‌های تجربی و نظری روی نانوساختارها بر پایه شبکه‌های لانه زنبوری افزایش یافت. بور-نیتريد لایه‌ای (h-BN) یکی از این مواد بود. سنتز موفق نانوتیوب‌های خالص بور - نیتريد برای اولین بار در سال ۱۹۹۵ میلادی گزارش شد [۱۹]. در ادامه، سایر نانومواد تک بعدی مانند نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها سنتز شدند [۲۰]. در سال ۲۰۰۹ میلادی همچنین، با الهام از ساختارهای کروی C₆₀، اولین تجربه برای تهیه ساختار کروی بدون بعد و فولرن بور - نیتريد هشت وجهی به دست آمده شد [۲۱]. در سال ۲۰۱۳ میلادی با شناخت بیش‌تر گرافن و مطالعه‌های بسیار روی نانوصفحه‌های تک لایه و چند لایه گرافیت توجه و کنجکاوی در مورد وجود و پایداری ساختار بور نیتريد دو بعدی افزایش یافت [۲۲]. در ساختار بور نیتريدی یک لایه از بور نیتريد برخلاف گرافن که به طور کامل از اتم‌های کربن تشکیل شده به طور یک در میان از اتم‌های بور و نیتروژن جایگزین شده است مانند گرافن در هر لایه از ساختار بور نیتريد اتم‌ها با پیوندهای کووالانسی به هم متصل شده‌اند و نیروهای واندوالسی در بین لایه‌ها وجود دارد. به دلیل تفاوت در الکترونگاتیوی اتم‌های بور و نیتروژن، پیوندهای (B-N) برخلاف پیوندهای C-C در گرافیت به صورت جزئی قطبی هستند. این عامل‌ها باعث ایجاد برهمکنش لب به لب بین لایه‌های همسایه در نانوساختار می‌شود. به همین دلیل تشکیل چند لایه بور-نیتريد، باعث پایداری سامانه خواهد شد (شکل ۳) [۱۹].

ترکیب بور-نیتريدی به دلیل ویژگی‌های همتایی مانند: هدایت گرمایی بالا و عایق بودن الکتریکی، قابلیت کاربرد در راستای بهبود خنک کاری در صنایع و فناوری‌های در حال توسعه مانند سیالات، الکترونیک، ارتباطات و دستگاه‌های صنعتی دارد بسیار مورد توجه

(۱) Vacancy

(۲) Stone-Wales

(۳) Doping



شکل ۴ - نمایش شمایی نقص روزنه‌ای، (a) بدون نقص، (b) نقص روزنه‌ای تک اتمی به علت حذف یک اتم نیتروژن [۳۵]

می‌دهند که با حذف یک یا دو اتم در ساختار نانوساختار ایجاد می‌شود و روزنه یا روزنه‌هایی در بدنه نانوساختار ایجاد می‌شود. وجود نقص‌های گوناگون مانند: جای خالی یک اتم بور (B) یا یک اتم نیتروژن (N) واکنش پذیری سطح و ساختار الکترونیکی نانوساختارها را تغییر می‌دهد [۳۵، ۳۶]. چنین جاهای خالی در ساختار بور- نیتريد می‌تواند در حین سنتز و به روش پرتو افکنی الکترونی یا اشعه یونی ایجاد شود (شکل ۴) [۳۷، ۳۸].

همچنین نتیجه‌ها نشان داده که در نانولوله‌های تک دیواره این روزنه‌ها در دمای ۲۰۰-۱۰۰ درجه سلسیوس تنها با یک سد انرژی یک الکترون ولتی قادر به انتقال الکترون در طول نانولوله می‌باشند [۳۹]. اثر وجود تک روزنه بر روی ویژگی‌های انتقال الکترونی در نانوساختارهای کربنی و بور- نیتريدی با ساختارهای گوناگون نشان داده است که این ویژگی‌ها به شدت به موقعیت روزنه بستگی دارند و عملکردهای اصلاحی با تغییر موقعیت روزنه در نانولوله، ضعیف و قوی می‌شود. این تغییرهای عملکرد، زمانی که این روزنه در دیواره نانولوله کربنی قرار دارد، آشکارتر می‌باشد، بنابراین می‌توان از نانولوله‌های دارای این ویژگی برای ساخت دستگاه‌های نانوالکترونیک استفاده کرد [۴۰].

نقص استون-والز^۱

این نوع نقص در ساختارهای گرافنی و لانه زنبوری تشکیل می‌شود. نقص استون - والز در اثر چرخش 90° یکی از پیوندهای

شامل عامل‌دار کردن غیر کووالانسی و عامل‌دار کردن کووالانسی می‌باشد. برای عامل‌دار کردن نانولوله‌ها گروه‌های عاملی گوناگون می‌توانند به روش برهمکنش‌های کووالانسی و غیر کووالانسی به نانولوله متصل شوند. گروه‌های شیمیایی گوناگون مانند داروها، سورفکتانت‌ها، پلیمرها، مولکول‌های آلی، مایع‌های یونی و دیگر گروه‌های عاملی می‌توانند برای عامل‌دار کردن نانولوله‌ها به کار روند. این گروه‌ها به دلیل واکنش‌پذیری بسیار بالایی که دارند اغلب مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۳۰، ۳۱].

عامل‌دار کردن غیر کووالانسی

عامل‌دار کردن غیر کووالانسی (جذب فیزیکی) ساختار الکترونی، آن‌ها را قادر می‌سازد تا به روش برهمکنش‌های ضعیف و اندروالسی، π -کاتیون و π - π با مواد گوناگون برهمکنش داشته باشند [۳۲]. در نتیجه هیبریداسیون میزبان در موقعیت جذب، بدون تغییر باقی می‌ماند، در حالی که ویژگی‌های دلخواه ذاتی نانوساختار را حفظ می‌کند، ساختار الکترونی آن را تغییر می‌دهد.

عامل‌دار کردن کووالانسی

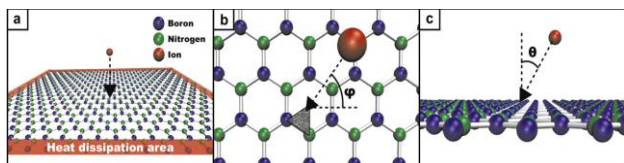
در عامل‌دار کردن کووالانسی (جذب شیمیایی)، هیبریداسیون جذب در اثر برهمکنش با جذب شونده در موقعیت جذب تغییر می‌کند و اصلاح ساختار الکترونی به نسبت قوی‌تر ایجاد شده و یک انتقال بار قوی بین نانوساختار بور- نیتريد و گروه عاملی اتفاق می‌افتد که باعث می‌شود نانولوله عامل‌دار شده که به الکترون‌گاتیوی گروه عاملی بستگی دارد به نیمه هادی نوع p یا نوع n تبدیل شود [۱۸]. از برتری‌های عامل‌دار شدن کووالانسی می‌توان به تشکیل یک پیوند شیمیایی کاملاً پایدار و محکم بین گروه عاملی و نانوساختار نام برد. تشکیل این نوع پیوند باعث تخریب سطح بیرونی نانوساختار و تغییر ساختار بلوری آن می‌شود [۳۳]. این یافته‌های نظری به صورت تجربی به روش آلکیل‌ه کردن نانولوله‌های بور- نیتريد و واکنش کاهش شیمیایی با استفاده از ۱- برمو هگزان تأیید شده است [۳۴].

نقص‌ها

نقص‌های روزنه‌ای

نقص‌های روزنه‌ای را در روش‌های شیمیایی با تابش پرتو پر انرژی الکترونی یا تابش پرتو نوترونی پس از سنتز نانوساختار انجام

(۱) Stone-Wales Defect

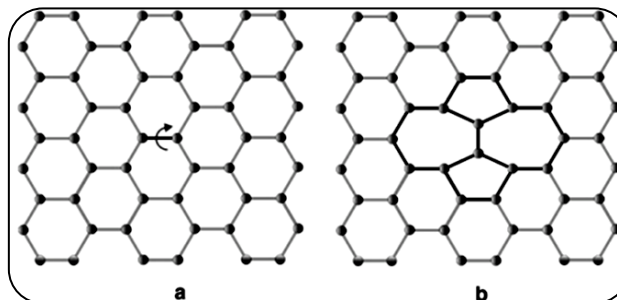


شکل ۷ - یک تصویر از شبیه‌سازی (a) سامانه h-BN بدون نقص با موقعیتی که تحت تأثیر تابش یون قرار گرفته است با رنگ قرمز مشخص شده (b) تعریف زاویه در هوا (مثلث خاکستری) (c) تعریف زاویه خارج از هوا [۴۵].

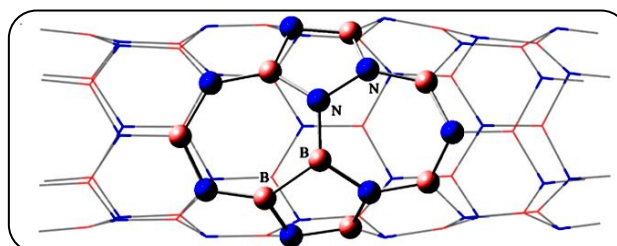
ویژگی‌های نانوساختار به کار می‌رود، به عبارتی با عمل دوپه کردن در نانولوله می‌توان شکاف باند انرژی را کاهش داد و منجر به افزایش میزان رسانایی نانولوله‌ها شد. یک اتم سیلیسیم دوپه شده بر دیواره ساختار بور - نیتريدی ناقص با نقص (V_B) می‌تواند به عنوان یک کاتالیست بسیار فعال، برای احیاء نیتروژن مونواکسید به کار رود [۲۳]. همچنین ساختار بور - نیتريدی دوپه یا تزریق شده با اتم کبالت فعالیت کاتالیستی چشمگیری را برای واکنش اکسایش مونوکسید کربن ارایه می‌دهد [۱۳]. به طور نظری گزارش شده است که ساختار بور - نیتريدی دوپه یا تزریق شده با اتم کربن می‌تواند فعالیت کاتالیستی بالایی را برای واکنش احیاء اکسیژن دارا باشد [۱۴].

بررسی ویژگی‌های کمپلکس‌های دارای مایع‌های یونی و نانوساختارهای بور - نیتريدی بدون نقص و نقص‌دار

کارا^۲ و همکاران و زایا^۳ و همکاران که وجود تفاوت‌های چشمگیر بین نانوساختارهای C و Si/Ge را نشان دادند که باعث واکنش پذیری شیمیایی بیش‌تر آن‌ها نسبت به گرافن شده و در نتیجه باعث جذب بیش‌تر اتم‌ها و مولکول‌ها بر سطح آن‌ها شده است [۴۶، ۴۷]. گارسیا^۴ و همکاران جذب مایع‌های یونی کولین بنزوات را در سطوح نانوصفحه‌های گوناگون با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی کردند. از مقایسه و بررسی سازوکار برهمکنش - انرژی اتصال و ساختار الکترونیکی مایع‌های یونی در سطح چهار نانوصفحه گرافن، سیلیسیم، ژرمانیم و بور نشان دادند که جذب مایع‌های یونی روی نانوساختارهای گوناگون عمدتاً توسط نیروهای واندروالسی کنترل شده که باعث برهمکنش π - π حلقه بنزوات با آن شده است. همچنین آن‌ها دیدند که انتقال بار از آنیون به سطوح مورد نظر رخ می‌دهد. بررسی ساختار الکترونیکی صفحه‌های مورد نظر نشان داد که تغییرهای سطح انرژی HOMO



شکل ۵ - نمایش شمای تشکیل نقص استون - والز در شبکه هگزاگونالی یک نانولوله کربنی (a) شبکه اولیه (b) شبکه دارای نقص استون - والز [۴۰]



شکل ۶ - ساختار بهینه شده نانولوله بور - نیتريدی با نقص استون - والز موازی با محور نانولوله [۴۰]

نانولوله به دست می‌آید و طی آن چهار حلقه شش تایی مجاور هم، به دو حلقه پنج تایی و دو حلقه هفت تایی تبدیل می‌شود [۳۸، ۳۹]. اولین بار در سال ۱۹۸۶ میلادی توسط استون - والز ایجاد حلقه‌های پنج تایی و هفت تایی در ساختار فلوتورن به صورت نظری مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۴۰]. شکل‌های زیر تشکیل نقص استون - والز را در شبکه هگزاگونالی یک نانولوله کربنی نشان می‌دهد (شکل ۵ و ۶) [۳۸]. وجود نقص‌های گوناگونی مانند نقص روزنه‌ای و نقص استون - والز در این ساختارها به طور تجربی و نظری گزارش شده است [۴۴]. بررسی‌های لتینین^۱ و همکاران نشان دادند که ایجاد انواع گوناگون نقص در صفحه‌های بور - نیتريدی به انرژی اشعه یونی، گونه یونی، زاویه پرتاب و بازده اسپری شدن اتم‌های بور و نیتروژن بستگی دارد (شکل ۷) [۴۵].

آلایدگی یا دوپه کردن

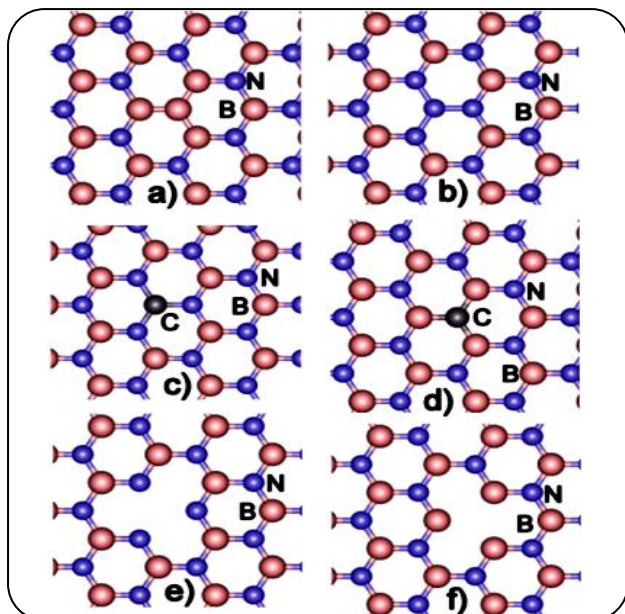
به جایگزین کردن ناخالصی‌ها به جای اتم‌های تشکیل دهنده دیواره نانوساختار آلایدگی یا دوپه کردن گویند که به منظور اصلاح

(۱) Lehtinen

(۳) Xia

(۲) Kara

(۴) García

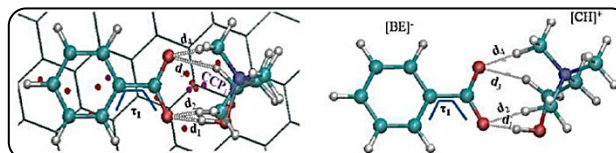


شکل ۱۰ - نمایش سلول تک لایه بور نیتريد هگزاگونال با نقص بور، نیتروژن با دایره‌های صورتی رنگ و اتم‌های کربن با دایره‌های خاکستری رنگ و بور با دایره‌های آبی رنگ نشان داده می‌شوند، به ترتیب. شکل (a) و شکل (b) ساختارهای گوناگون بور نیتريد (BN) را نشان می‌دهد. شکل (c) و (d) یک اتم کربن جایگزین اتم بور یا نیتروژن شده است. شکل‌های (e) و (f) مربوط به جای خالی بور (VB) و نیتروژن (VN) است [۵۰]

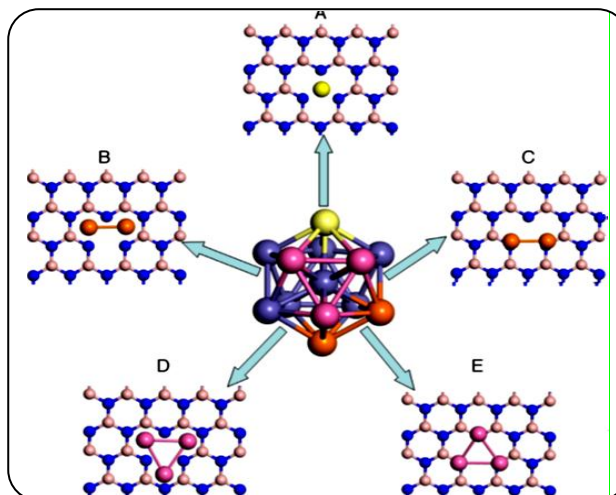
نقص در ساختار باعث تغییر در ویژگی‌های الکترونی صفحه‌های نانو ساختار می‌شود (شکل ۱۰) [۵۰].

همچنین ایجاد نقص در دیواره نانو ساختارها باعث واکنش پذیری بیشتر نسبت به نانو ساختارهای بدون نقص می‌شود. در مطالعه‌های جولیو رودریگز^۳ و همکاران با کمک تابش الکترونی که بر روی دیواره نانولوله‌های کربنی انجام دادند و با محاسبه‌های نظری پیوند بین نانولوله‌های کربنی با برخی فلزها، نشان دادند که شرط لازم برای پیوستن فلزها به نانولوله‌ها ایجاد نقص در ساختار آنها می‌باشد (شکل ۱۱) [۵۱].

ماترین^۴ و همکاران واکنش‌پذیری در نزدیکی نقطه‌ها نقص (VB و VN) در نانولوله بور- نیتريد را گزارش دادند. انرژی جذب مولکول‌های بزرگ‌تر، کمتر از انرژی جذب مولکول‌های کوچک‌تر است که در برخی موارد، جداسازی مولکول‌ها پس از جذب روی موقعیت‌های نقص‌دار رخ می‌دهد [۵۲]. روحی و همکاران ویژگی‌های نانوصفحه بور- نیتريد دارای نقص استون- والز (Sw)



شکل ۸ - ساختار بهینه شده در سطح PBE/DZP مربوط به مایع یونی [۴۸] C-[CH][BE] و کمپلکس [CH][BE]



شکل ۹ - پنج حالت گوناگون رسوب اولیه نانوذره‌های Fe₁₃ بر روی h-BNNS با نقص B-Vacancy یا N-Vacancy (A) حالت از بالا (B) و (C) حالت پل، (D) و (E) حالت مثلث [۴۹]

و LUMO ورقه‌های دارای Si و Ge در اثر جذب مایع‌های یونی کولین بنزوات بیش‌تر از سایرین است (شکل ۸) [۴۸]. یکی از روش‌های عامل‌دار کردن نانو ساختارها در روش شیمیایی حذف یک یا دو اتم از دیواره نانو ساختار است که باعث واکنش پذیری بیشتر نسبت به سطح نانو ساختار بدون نقص می‌شود که باعث بهبود ویژگی‌های نانو ساختار و جذب بهتر مواد در سطح آنها می‌شود. لین^۱ و همکاران با بررسی‌های جذب در مولکول‌های کوچک مانند فرمالدئید و نانوذره‌های Fe₁₃ بر روی نانو ساختارهای بور- نیتريدی بدون نقص و نقص‌دار بور و نیتروژن به این نتیجه رسیدند که انرژی جذب این مولکول‌ها بر روی نانو ساختارهای دارای نقص بیش‌تر از نانو ساختارهای بدون نقص بوده و جذب این مولکول‌ها بیش‌تر در موقعیت نقص اتفاق افتاده است و با افزایش نقص واکنش پذیری افزایش یافته است (شکل ۹) [۴۹].

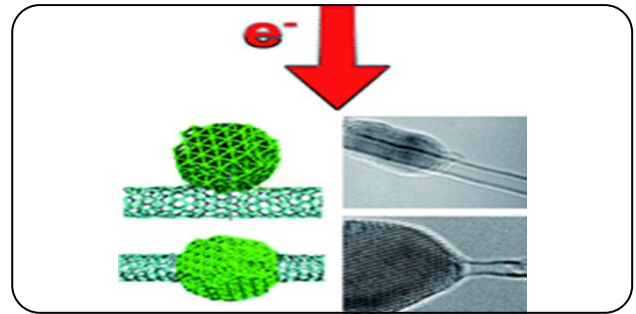
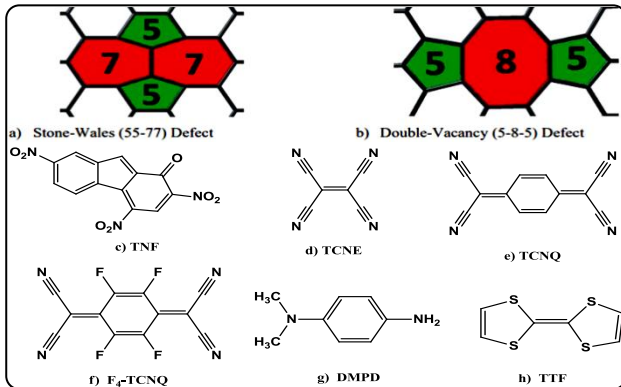
آزودو^۲ و همکاران تفاوت بین ساختارهای بور- نیتريدی بدون نقص و نقص‌دار را مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که ایجاد

(۱) Lin

(۳) Rodriguez

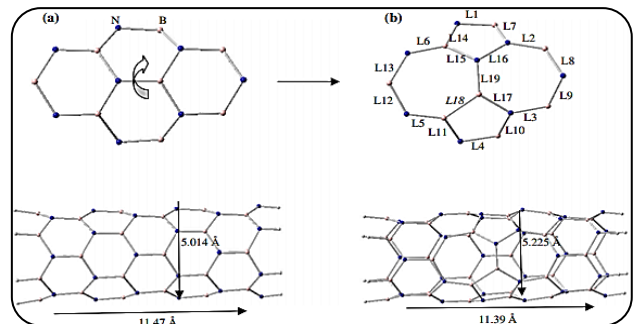
(۲) Azevedo

(۴) Matarín



شکل ۱۱ - شکل گیری اتصال‌های فلز - نانولوله تحت تابش الکترون [۵۱].

شکل ۱۳ - ساختارهای مولکولی (a) نقص استون-ولز (۷۷-۵۵)، (b) جای خالی دو روزه‌ای (۵-۸-۵) نقص، (c) ۲،۴،۷-تری نیتروفلنورون (TNF)، (d) تتراسیانو اتیلن (TCNE)، (e) تتراسیانوکوینودی متان (TCNQ)، (f) *N,N*-تترافلورونور-تتراسیانوکوینودی متان (F4-TCNQ)، (g) دی میتیل پارافیلین دی آمین (DMPD)، (h) تتراتیافلوالن (TTF) [۵۴]



شکل ۱۲ - نمایش تشکیل نقص Sw در BNNT [۵۳]

حدود ۱۰ درصد افزایش یافته است. نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه و تحلیل ماهیت برهمکنش‌های بین مولکول‌های جاذب و سطوح گرافن نشان داد که شکاف انرژی HOMO-LUMO نانوصفحه‌های گرافن دارای نقص با جذب مولکول‌ها کاهش می‌یابد. با این حال، با افزایش اندازه نانوصفحه‌های گرافن دارای نقص، شکاف انرژی HOMO-LUMO و سختی شیمیایی (η) همه کمپلکس‌ها کاهش اما شاخص الکتروفیلی (ω) افزایش یافته است. علاوه بر این، مقدارهای پتانسیل شیمیایی (μ) کمپلکس‌های مولکول‌های آلی پذیرنده (A) و نانوصفحه گرافن نقص‌دار با افزایش اندازه نانوصفحه‌ها کاهش یافته در حالی که مقدارهای آن برای کمپلکس‌های نانوصفحه گرافن نقص‌دار و مولکول‌های آلی دهنده (D) افزایش یافته است (شکل ۱۳) [۵۴].

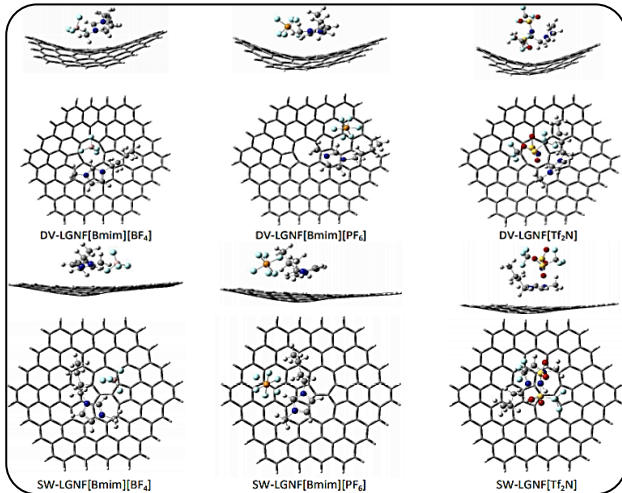
همچنین شکوریان فرد و همکاران یک مطالعه سیستماتیک از جذب فیزیکی نوکلئوبازهای گوناگون (NBs) بر نانوصفحه‌های بور - نیتريد شش‌ضلعی (h-BNNF) دارای نقص روزه‌ای بور و نیتروژن و نانوصفحه بور-نیتريد بدون نقص به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) گزارش کردند [۵۴]. وجود نقص‌های V_B و V_N در نانوصفحه‌های بور - نیتريدی، انرژی اتصال NBs را به ترتیب ۹ و ۳۴ کیلوکالری بر مول افزایش داده است.

پتانسیل الکترواستاتیک منفی در موقعیت نقص روزه B باعث شده که سطح $h-BNNF-V_B$ واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به سطح $h-BNNF-V_N$ داشته باشد. بررسی ویژگی‌های نوری به کمک محاسبه‌های DFT وابسته به زمان (TD-DFT) نشان داده که

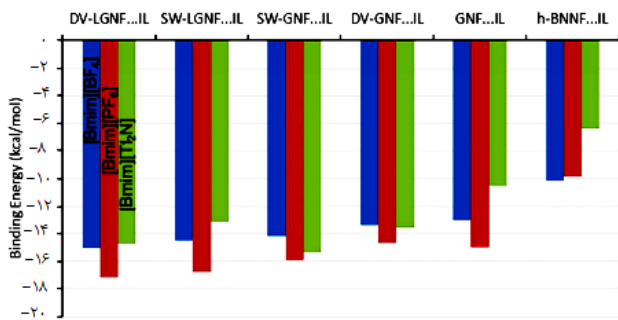
را با استفاده از نظریه تابعی چگالی، از نظر ساختاری و الکترونیکی مورد ارزیابی قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که انرژی اتصال محاسبه شده برای بور - نیتريد با نقص استون-والز کوچک‌تر از بور-نیتريد بدون نقص است و تفاوت انرژی بین بور - نیتريد بدون نقص و نقص‌دار، بر اساس کشش محوری افزایش یافته است.

شکاف انرژی تراز بور-نیتريد دارای نقص استون-والز با کاهش کشش محوری افزایش یافته است و پیش‌بینی شده است که بور-نیتريد با نقص استون - والز فرم کششی مناسب‌تری برای کاربردهای رسانایی نوری داشته باشد (شکل ۱۲) [۵۳].

ایجاد نقص در نانوساختارها می‌تواند بر ویژگی‌های اپتو الکترونیکی نانومواد دو بعدی مانند: نانوصفحه‌های گرافن و بور - نیتريد تأثیر بگذارد. شکوریان فرد و همکاران با استفاده از نظریه تابع چگالی (M06-2X(D3)/cc-pVDZ) جذب مولکول‌های آلی پذیرنده (A) و دهنده (D) الکترون را بر روی نانوصفحه گرافن دارای نقص‌های دو روزه‌ای DV-GNF و استون - والز Sw-GNF بررسی کردند. حضور مولکول‌های جاذب گوناگون D/A بر روی سطح گرافن دارای نقص نشان دادند که انرژی اتصال مولکول‌های جاذب بر روی نانوصفحه‌های دارای نقص استون - والز بیش‌تر از نانوصفحه‌های دارای نقص دو روزه‌ای است. علاوه بر این، انرژی اتصال بین مولکول‌های جاذب و سطح گرافن با افزایش اندازه سطح



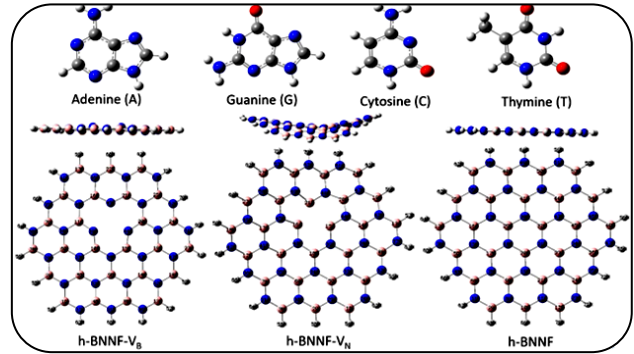
شکل ۱۵ - ساختارهای هندسی بهینه شده با نمای توپ و میله بدون نقص و نقص دار نانوصفحه گرافن با مایع های یونی [۵۶]



شکل ۱۶ - مقایسه انرژی های برهمکنش مایع های یونی با نانوصفحه های بدون نقص گرافن و انواع نانوصفحه های نقص دار گرافن [۵۶]

Sw-GNF چهار پیک جذب مشاهده شده که مربوط به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ است. پیک جذب در نانوصفحه Sw-GNF در طول موج بالاتری نسبت به نانوصفحه DV-GNF ظاهر شد. شدت پیک های جذب در نانوصفحه DVGNF ($\lambda=348\text{nm}$) و در نانو ورقه SW-GNF ($\lambda=375\text{nm}$) با انتقال الکترون ها همراه است. پس انواع نقص می تواند شکل و شدت طیف های نوار جذب اول را تحت تأثیر قرار دهد و پتانسیل کاربردی برای دستگاه های نشر نوری داشته باشد [۵۶].

همچنین شکورین فرد و همکاران با استفاده از مطالعه های ساختار الکترونی و روش های آنالیزی محاسبه های ویژگی های جذب شش مایع یونی (ILs) بر روی سطوح گرافن فلوئوردار شده، گرافن خالص و بور - نیتريد شش ضلعی بررسی کردند. انرژی های اتصال (ΔE_b) مایع های یونی با سطوح بالا نشان داد که سطوح گرافن فلوئوردار شده انرژی اتصال کمتری نسبت به دو سطح دیگر دارد.



شکل ۱۴ - نمایش گلوله و میله (NBs)، نانوصفحه بور - نیتريدی h-BNNF-VB و نانوصفحه های h-BN نقص دار h-BNNF-VN و h-BNNF [۵۵]

کمپلکس های ($h\text{-BNNF-V}_B$) و ($h\text{-BNNF-V}_N$) طیف جذبی در بازه مرئی ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر دارد و این کمپلکس ها می توانند برای استفاده در دستگاه های نشر نوری در ناحیه مرئی مناسب باشند (شکل ۱۴).

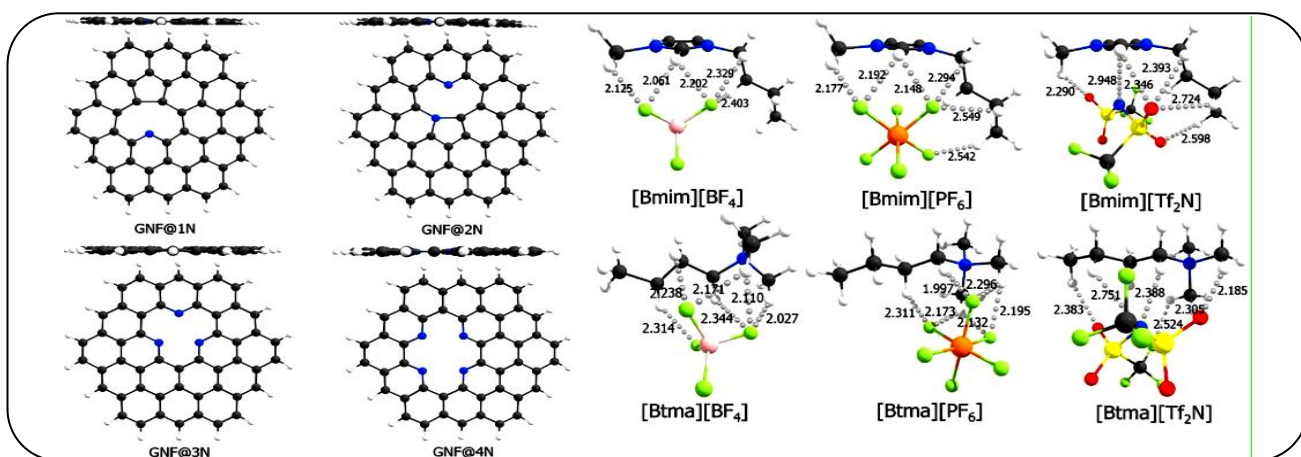
بررسی ها و مطالعه ها در نوع نقص و اندازه سطوح دارای نقص را در نانوصفحه های گرافن برای جذب فیزیکی مایع های یونی بر روی آن سطوح نشان داده (شکل ۱۵) که اندازه سطح، انرژی اتصال مایع های یونی (IL) و طیف جذبی UV-Vis کمپلکس های مایع یونی نانوصفحه گرافن ناقص (DGNF...IL) را تحت تأثیر قرار داده است. علاوه بر این، افزایش اندازه نانوصفحه های گرافن دارای نقص (DGNF)، انرژی اتصال IL را حدود ۱۰ درصد افزایش داده است. تجزیه و تحلیل نشان داد که برهمکنش بین مایع های یونی و DGNF ماهیت غیر کووالانسی دارد و همراه با انتقال بار بین IL و نانوصفحه ها است. مقایسه مقادیر انرژی اتصال IL در DGNFs، GNFs و h-BNNF نیز نشان داد که وجود نقص ها در سطوح GNF، انرژی اتصال را به ترتیب زیر افزایش داده است: (شکل ۱۴). $DGNF...IL > GNF...IL > h\text{-BNNF}...IL$

محاسبه های آن ها نشان داد که افزایش اندازه سطوح DGNF منجر به کاهش در شکاف انرژی اوربیتال های HOMO-LUMO در سطوح DGNF می شود. انرژی اوربیتال ها و نمودار چگالی حالت ها نشان داده که شکاف انرژی (E_g) نانوصفحه های DV(Sw)-GNF ها در اثر جذب IL مایع یونی کاهش یافته و سطح انرژی فرمی 1 آن ها تغییر کرده است. توصیفگرهای واکنش پذیری شامل پتانسیل شیمیایی (μ) و سختی شیمیایی (η) نانوصفحه ها در اثر جذب IL کاهش یافته در حالی که شاخص الکتروندوستی (w) آن ها افزایش یافته است. در طیف جذب UV-Vis نانوصفحه های DV-GNF و

(۱) Fermi Energy

جدول ۱ - مقدارهای انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO، شکاف انرژی Eg، سختی شیمیایی (η) در سطوح نانوصفحه‌ها و کمپلکس‌های آن‌ها با مایع‌های یونی، محاسبه شده در سطح از نظریه pVDZ/cc-M06-2X [57]

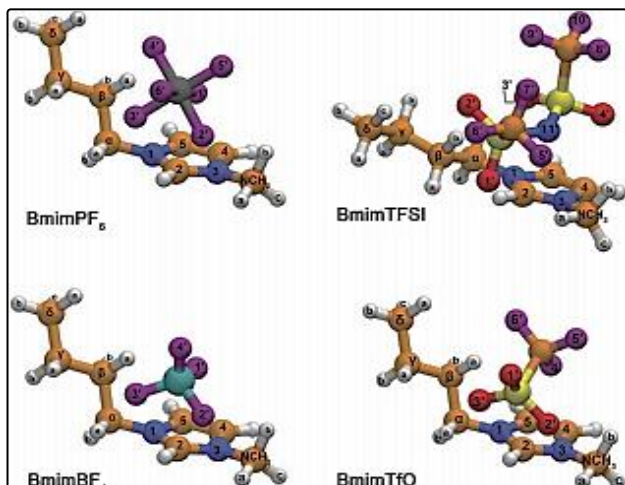
| Structure | HOMO | LUMO | Eg | η | Structure | HOMO | LUMO | Eg | η |
|-----------------------|-------|-------|------|------|-----------------------|-------|-------|------|------|
| GNF@1N | -۵/۶۳ | -۱/۷۵ | ۳/۸۸ | ۱/۹۴ | GNF@3N | -۵/۵۶ | -۱/۷۵ | ۳/۸۱ | ۱/۹ |
| GNF@1N...[Bmim][BF4] | -۵/۶۳ | -۱/۷۸ | ۳/۸۵ | ۱/۹۲ | [GNF@3N...[Bmim][BF4] | -۵/۵۴ | -۱/۷۸ | ۳/۷۶ | ۱/۸۸ |
| [GNF@1N...[Btam][BF4] | -۵/۶۷ | -۱/۸۳ | ۳/۸۴ | ۱/۹۲ | [GNF@3N...[Btam][BF4] | -۵/۶ | -۱/۸۳ | ۳/۷۷ | ۱/۸۸ |
| GNF@1N...[Bmim][BF6] | -۵/۵۵ | -۱/۷۴ | ۳/۸۱ | ۱/۹ | GNF@3N...[Bmim][BF6] | -۵/۵۹ | -۱/۸۵ | ۳/۷۴ | ۱/۸۷ |
| GNF@1N...[Bmim][Tf2N] | -۵/۸۸ | -۲ | ۳/۸۸ | ۱/۹۴ | GNF@3N...[Bmim][Tf2N] | -۵/۷۹ | -۲/۰۱ | ۳/۷۸ | ۱/۸۹ |
| GNF@1N...[Btma][Tf2N] | -۵/۹ | -۲/۰۳ | ۳/۸۷ | ۱/۹۳ | GNF@3N...[Btma][Tf2N] | -۵/۹ | -۲/۱ | ۳/۸ | ۱/۹ |
| GNF@2N | -۵/۸۷ | -۱/۶۶ | ۴/۲۱ | ۲/۱ | GNF@4N | -۶/۱۸ | -۲/۱۱ | ۴/۰۷ | ۲/۰۳ |
| GNF@2N...[Bmim][BF4] | -۵/۸۷ | -۱/۷۴ | ۴/۱۳ | ۲/۰۶ | GNF@4N...[Bmim][BF4] | -۶/۱۱ | -۲/۰۴ | ۴/۰۷ | ۲/۰۳ |
| GNF@2N...[Btam][BF4] | -۵/۸۸ | -۱/۶۷ | ۴/۲۱ | ۲/۱ | GNF@4N...[Btam][BF4] | -۶/۱ | -۲/۰۹ | ۴/۰۱ | ۲ |
| GNF@2N...[Bmim][BF6] | -۶/۰۵ | -۱/۸۵ | ۴/۲ | ۲/۱ | GNF@4N...[Bmim][BF6] | -۶/۲۱ | -۲/۱۶ | ۴/۰۵ | ۲/۰۲ |
| GNF@2N...[Btma][BF6] | -۶ | -۱/۸۱ | ۴/۱۹ | ۲/۰۹ | GNF@4N...[Btma][BF6] | -۶/۱۴ | -۲/۰۹ | ۴/۰۵ | ۲/۰۲ |
| GNF@2N...[Bmim][Tf2N] | -۶/۰۴ | -۱/۹ | ۴/۱۴ | ۲/۰۷ | GNF@4N...[Bmim][Tf2N] | -۶/۴۲ | -۲/۴۲ | ۴ | ۲ |
| GNF@2N...[Btma][Tf2N] | -۶/۱۷ | -۱/۹۹ | ۴/۱۸ | ۲/۰۹ | GNF@4N...[Btma][Tf2N] | -۶/۴۵ | -۲/۴۴ | ۴/۰۱ | ۲ |



شکل ۱۷ - ساختار هندسی بهینه شده نانوصفحه‌های گرافن نقص دار حلقه‌ای و دوبه شده با اتم نیتروژن با مایع‌های یونی [57]

محاسبه شده‌است. محاسبه‌ها وابسته به زمان نظریه تابع چگالی نشان داده که جذب (GNF-4N، GNF-3N، GNF-2N، GNF-1N) دارای ماهیت برهمکنش بین مایع‌های یونی و نانوصفحه‌های گرافن GNF‌های آلاییده شده با نیتروژن غیرکووالانسی است (شکل ۱۷). پایداری برهمکنش مایع‌های یونی با سطوح با افزایش تعداد اتم‌های نیتروژن در سطوح نانوذره‌ها به ترتیب $GNF-4N \dots IL > GNF-3N \dots IL > GNF-2N \dots IL > GNF-1N \dots IL$ افزایش یافته و شکاف انرژی HOMO-LUMO سطوح GNF آلاییده شده با نیتروژن با جذب مایع یونی کاهش یافته است (جدول ۱). اتم‌های نیتروژن موجود در این نانوصفحه‌ها بر روی انرژی اتصال مایع‌های یونی و ویژگی‌های نوری نانوصفحه‌ها تأثیر گذاشته و منجر به

نتیجه‌های به‌دست آمده از محاسبه‌های کوانتومی نشان داد که پایداری کمپلکس‌های سطح گرافن فلوئوردار شده (FG) با مایع یونی (FG...IL) تنها به دلیل برهمکنش‌های غیرکووالانسی ضعیف مورد انتظار است. محاسبه انتقال بار با استفاده از روش ChelP_G نشان داد که برهمکنش IL با سطح FG به‌طور کلی بار منفی را در سطح FG القا کرده است. به علاوه برهمکنش مایع‌های یونی با سطح FG منجر به کاهش شکاف انرژی اوربیتال‌های HOMO-LUMO و افزایش هدایت الکتریکی نسبت به سطح FG تنها شده است. توصیف‌گرهای واکنش‌پذیری کل، مانند سطح انرژی فرمی (E_{FL})، تابع کار (WF)، پتانسیل شیمیایی الکترونی (μ)، سختی شیمیایی (η)، نرمی کل (S) و شاخص الکتروفیلی (ω)، برای سطح FG و کمپلکس‌های FG...IL



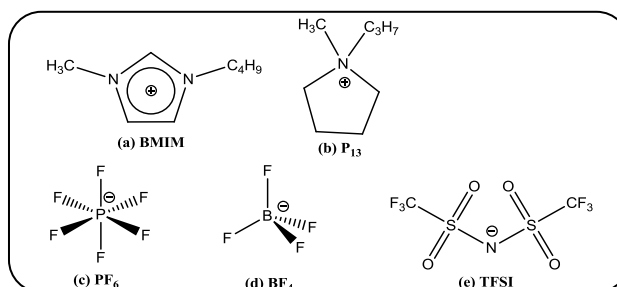
شکل ۱۹ - ساختار جفت یون‌های مورد مطالعه بهینه شده در سطح نظریه M06-2X/6-311⁺⁺G(d,p). رنگ عناصرها: سفید- H، نارنجی- C، آبی- N، بنفش- F، فیروزه‌ای- B، خاکستری- P، زرد- S [۵۹]

مارکا^۲ و همکاران بررسی‌های خود را روی چهار مایع یونی شامل کاتیون: ۱- بوتیل-۲- متیل ایمیدازولیوم (Bmim) با چهار آنیون گوناگون: تترا فلئوروبورات (BF₄)، هگزا فلئوروفسفات (PF₆)، تری فلئورومتان سولفونات (TfO) و بیس (تری فلئورومتان سولفونیل) ایمید (TFSI) انجام دادند (شکل ۱۹ و ۲۰). از نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه و تحلیل توزیع چگالی الکترون، نظریه کوانتوم اتم‌ها در مولکول‌ها (QTAIM)، آن‌ها پی بردند ما بین آنیون‌ها و اتم‌های هیدروژن حلقه ایمیدازولیوم کاتیون پیوند ضعیف هیدروژنی الکترواستاتیکی برقرار است. پیوند هیدروژنی نیز برای اتم‌های هیدروژن مجاور گروه‌های آلکیل حلقه ایمیدازولیوم مشاهده شد. قدرت نسبی پیوند هیدروژن در BmimTfO و BmimBF₄ بالاتر از BmimPF₆ و BmimTFSI است، در حالی که در BmimTfO و BmimTFSI پیوند هیدروژن در اتم‌های گوناگون هیدروژن حلقه ایمیدازولیوم حساسیت بالاتر را نشان داده است (شکل ۱۹ و ۲۰) [۵۹].

خلیلی و همکاران بر روی گروه‌های گوناگون مایع‌های یونی تنظیم پذیر بر پایه کاتیون آریل متیل آمینو تترازولیوم که به کربن ۴ حلقه فنیل به ترتیب گونه‌های: H، Me، OCH₃، OH، NH₂، NO₂، F، CN، CHO، CF₃، COMe، CO₂Me متصل شدند مطالعه کردند و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ساختارها را با استفاده از عملکرد M06-2X با مجموعه پایه 6-311⁺⁺G(2d,2p) مورد بررسی قرار دادند (جدول ۳). برای همه مایع‌های یونی، پارامترهای ساختاری، انرژی برهمکنش آنتالپی تشکیل، مقادیر انتقال بار و ویژگی‌های

جدول ۲ - تغییرهای بالقوه هارتری [۵۸].

| ionic liquid | shift ($E_{\text{Hartree}}^{\text{IL}} - E_{\text{Hartree}}^{\text{vacuum}}$) |
|----------------------|---|
| BMIM PF ₆ | eV-۵/۰۷ |
| BMIM BF ₄ | eV-۴/۸۳ |
| BMIM TFSI | eV-۵/۶۶ |
| P13 PF ₆ | eV-۵/۱۱ |
| P13 BF ₄ | eV-۴/۵۶ |
| P13 TFSI | eV-۵/۴۲ |



شکل ۱۸ - یون‌های مایع‌های یونی IL بررسی شده، کاتیون‌ها: (الف) ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم (BMIM)؛ (ب) N,N- پروپیل متیل پیرولیونیوم (P13) و آنیون‌ها: (ج) هگزا فلئوروفسفات (PF₆)؛ (د) تترا فلئوروبورات (BF₄)؛ (ه) بیس- (تری فلئورومتیل سولفونیل) ایمید (TFSI) [۵۸].

تغییرهایی در طیف جذب UV-Vis شده است. نتیجه‌ها نشان داده که به دلیل برهمکنش قوی‌تر مایع‌های یونی با سطح GNF-4N، تغییر در طیف جذبی در این سطوح با جذب مایع یونی بیش‌تر از سایر سطوح است [۵۷].

اونگ^۱ و همکاران مدلی از روی دو کاتیون: ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم (BMIM) و N,N- پروپیل متیل پیرولیونیوم (P13) و سه آنیون: هگزا فلئوروفسفات (PF₆)، تترا فلئوروبورات (BF₄) و بیس- تری فلئورومتیل سولفونیل ایمید (TFSI) با استفاده از دینامیک مولکولی (MD) و نظریه تابعی چگالی (DFT) در نظر گرفتند و ساختار به دست آمده از کاتیون و آنیون‌ها را با توجه به بالاترین تراز انرژی اوربیتالی (HOMO) و کم‌ترین تراز انرژی اوربیتالی (LUMO) مورد ارزیابی و مقایسه قرار دادند (شکل ۱۸). نتیجه‌ها شواهد شگفت‌انگیزی از بی ثباتی آندی کاتیونی ارائه داد و کاتیون مربوطه نسبت به آنیون‌ها پایدارتری اکسایشی بیش‌تری دارد. حدود کاندی و آندی به دست آمده برای مایع‌های یونی BMIM PF₆، BMIM BF₄، BMIM TFSI و P13 TFSI مناسب گزارش شده است [۵۸].

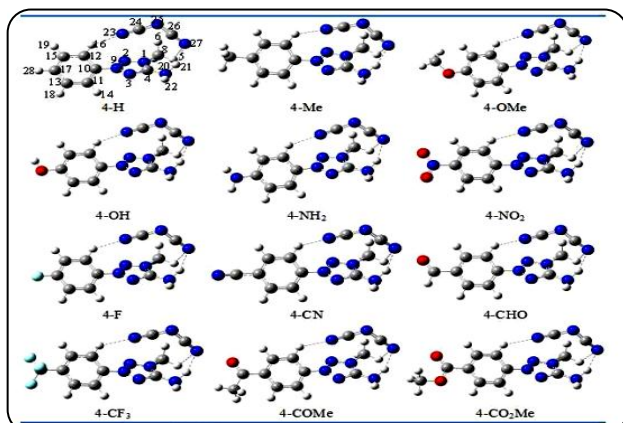
(۱) Aung

(۲) Marka

جدول ۳ - مقادیر انرژی‌های برهمکنش (کیلوکالری در مول) برای پایدارترین نانو ساختار $[(4-NH_2)PMAT][N(CN)_2]$ با جفت‌های یونی گوناگون* در مجموعه پایه $[6+M06-2X / 6-311++G(2d,2p)]$

| Ion Pair | $\Delta ZPVE$ | BSSE | ΔE^a | ΔE^b | ΔE^c | ΔE^d | ΔG^d |
|----------------------|---------------|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 4-H | ۱/۲ | -۰/۵۴ | -۹۲/۳۳ | -۹۱/۱۶ | -۹۱/۷۹ | -۹۰/۶۲ | -۸۷/۱۲ |
| 4-Me | ۱/۶ | -۰/۵۳ | -۹۱/۰۷ | -۸۹/۴۹ | -۹۰/۵۵ | -۸۸/۹۶ | -۷۵/۲۱ |
| 4-OMe | ۱/۵ | -۰/۵۳ | -۹۰/۴۲ | -۸۸/۹۴ | -۸۹/۸۹ | -۸۸/۴۱ | -۷۴/۹۳ |
| 4-OH | ۱/۵ | -۰/۵۳ | -۹۱/۵۱ | -۹۰/۰۰ | -۹۰/۹۸ | -۸۹/۴۷ | ۷۶/۶۲ |
| 4-NH ₂ | ۱/۷ | -۰/۵۳ | -۸۸/۴۳ | -۸۶/۷۶ | -۸۷/۹۰ | -۸۶/۲۴ | -۷۲/۸۳ |
| 4-NO ₂ | ۱/۵ | -۰/۵۸ | -۹۸/۲۴ | -۹۶/۷۸ | -۹۷/۶۶ | -۹۶/۲۰ | -۸۲/۷۹ |
| 4-F | ۱/۴ | -۰/۵۳ | -۹۴/۱۴ | -۹۲/۷۰ | -۹۳/۶۱ | -۹۲/۱۸ | -۷۹/۱۶ |
| 4-CHO | ۱/۴ | -۰/۵۸ | -۹۵/۰۸ | -۹۳/۶۷ | -۹۴/۵۰ | -۹۳/۰۹ | -۷۹/۸۱ |
| 4-CN | ۱/۵ | -۰/۵۴ | -۹۷/۵۵ | -۹۶/۰۵ | -۹۷/۰۱ | -۹۵/۵۱ | -۸۲/۲۵ |
| 4-CF ₃ | ۱/۴ | -۰/۵۹ | -۹۶/۰۴ | -۹۴/۶۱ | -۹۵/۴۵ | ۹۴/۰۲ | -۸۰/۸۹ |
| 4-COMe | ۱/۴ | -۰/۵۸ | -۹۳/۷۸ | -۹۲/۴۳ | -۹۳/۲۰ | -۹۱/۸۵ | -۷۹/۱۶ |
| 4-CO ₂ Me | ۱/۷ | -۰/۵۷ | -۹۳/۲۸ | -۹۱/۶۲ | -۹۲/۷۰ | -۹۱/۰۵ | -۷۷/۵۲ |

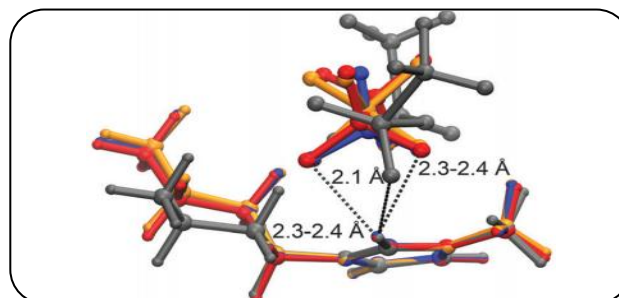
*جفت‌های یونی (4-H, 4-Me, 4-OMe, 4-OH, 4-NH₂, 4-NO₂, 4-F, 4-CHO, 4-CN, 4-CF₃, 4-COMe, 4-CO₂Me)



شکل ۲۱ - نانو ساختارهای بهینه شده $[(4-NH_2)PMAT][N(CN)_2]$ با جفت‌های یونی (4-H, 4-Me, 4-OMe, 4-OH, 4-NH₂, 4-NO₂, 4-F, 4-CHO, 4-CN, 4-CF₃, 4-COMe, 4-CO₂Me) در مجموعه پایه $[6+M06-2X / 6-311++G(2d,2p)]$

بالاتر به عنوان الکترولیت مناسب‌تری در مقابل ساختار $[(4-NH_2)PMAT][N(CN)_2]$ بوده است زیرا پایداری گرمایی بالاتر مناسب‌تر است [۶۰].

همچنین خلیلی و همکاران با بررسی و مطالعه بر روی ویژگی‌های فیزیک و شیمیایی چهار مایع یونی آریل آلکیل تنظیم پذیر بر روی نانوصفحه‌های بور-نیتروژن بدون نقص و نقص دار روزه‌ای بور و نیتروژن بر اساس روش DFT در سطح نظری $M06-2X/cc-pVDZ$ به این نتیجه رسیدند که مقایسه بین مقادیر انرژی انرژي برهمکنش تصحیح شده (ΔE_c) مایع‌های یونی



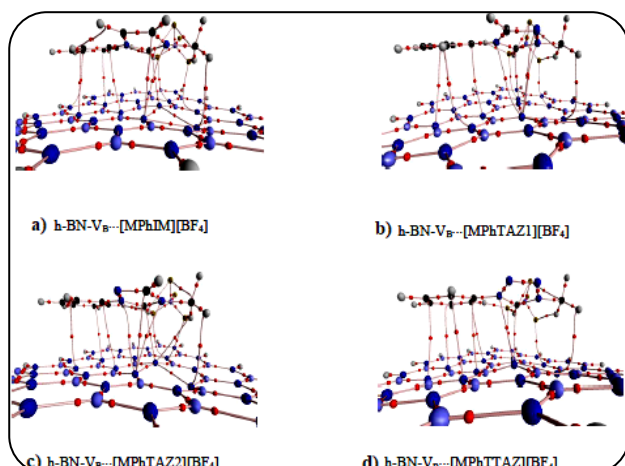
شکل ۲۰ - ساختارهای جفت یونی مورد مطالعه بهینه شده توسط اتم‌های کربن حلقه ایمیدازولیوم، قرمز - $BmimTfO$ ، آبی - $BmimBF_4$ ، نارنجی - $BmimPF_6$ ، خاکستری - $BmimTFSI$. خط‌های چین پیوند کوتاه بین C2 اتم‌های هیدروژن H2 و نزدیک‌ترین اتم‌های الکترون منفی آنیون‌ها را نشان می‌دهد [۵۹]

توپولوژیکی محاسبه و بحث شده است (شکل ۲۱). نتیجه‌ها نشان دادند که قدرت برهمکنش ارتباط مستقیم با الکترون حلقه فنیل جایگزین شده با الکترون دارد و منجر به ایجاد جفت یونی پایدارتر با انرژی برهمکنش بالاتر شده است. بعضی از ویژگی‌های فیزیکی مهم مایع‌های یونی مانند کشش سطحی، نقطه ذوب، دمای نقطه بحرانی، پایداری و هدایت الکتروشیمیایی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. جفت یون با استفاده از شیمی کوانتومی و داده‌های ترموشیمیایی محاسبه‌های به‌دست آمده است به طور خلاصه در مایع‌های یونی گونه‌های الکترون دهنده نقطه ذوب پایین‌تر، نقطه بحرانی و رسانایی الکتریکی بالاتر نسبت به سایر موارد دارد. بنابراین ساختار نانو $[(4-NH_2)PMAT][N(CN)_2]$ به دلیل هدایت الکتریکی

جدول ۴ - انرژی برهمکنش تصحیح شده با BSSE و پارامترهای انتقال انرژی* بر روی سطوح (h-BN-V_N و h-BN-V_B, h-BN) در سطح نظری M06-2X/cc-pVDZ [۶۱]

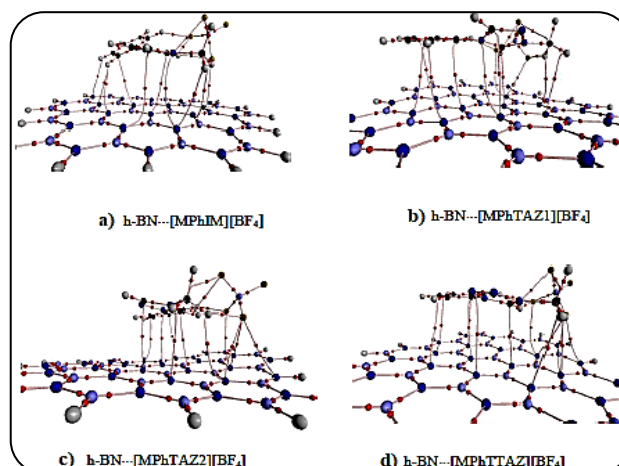
| Structure | ΔE | ΔE_c | $Q_{(surface)}$ | ϵ_{HOMO} | ϵ_{LUMO} | E_g | ΔE_g |
|--|------------|--------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------|--------------|
| h-BN | | | | -۸/۱۰ | ۰/۸۸ | ۸/۹۸ | |
| h-BN-V _B | | | | -۸/۱۵ | -۲/۰۵ | ۶/۱۰ | |
| h-BN-V _N | | | | -۵/۳۱ | ۰/۵۹ | ۵/۹۱ | |
| h-BN...[MPhIM][BF ₄] | -۱۹/۱۷ | -۲۲/۷۸ | ۰/۰۱۰۷ | -۸/۱۱ | -۰/۵۹ | ۷/۵۲ | ۱/۴۶ |
| BN-V _B ...[MPhIM][BF ₄] | -۲۶/۷۶ | -۲۶/۴۱ | ۰/۰۳۶۳ | -۷/۹۸ | -۲/۲۸ | ۵/۷۰ | ۰/۴۰ |
| BN-V _N ...[MPhIM][BF ₄] | -۲۶/۱۱ | -۲۶/۳۳ | ۰/۰۳۴۶ | -۵/۵۸ | -۰/۷۰ | ۴/۸۸ | -۱/۰۲ |
| h-BN...[MPhTAZ1][BF ₄] | -۲۴/۵۶ | -۲۴/۳۱ | ۰/۰۳۴۹ | -۷/۹۹ | -۰/۹۴ | ۷/۰۵ | -۱/۹۳ |
| BN-V _B ...[MPhTAZ1][BF ₄] | -۲۶/۶۷ | -۲۵/۳۵ | ۰/۰۵۸۳ | -۸/۰۴ | -۲/۳۳ | ۵/۷۱ | -۰/۳۹ |
| BN-V _N ...[MPhTAZ1][BF ₄] | -۲۶/۷۵ | -۲۶/۱۹ | ۰/۰۴۳۴ | -۵/۶۱ | -۰/۹۰ | ۴/۷۱ | ۱/۱۹ |
| h-BN...[MPhTAZ2][BF ₄] | -۲۵/۳۴ | -۲۵/۰۶ | ۰/۰۳۲۶ | -۸/۰۰ | -۰/۹۸ | ۷/۰۳ | -۱/۹۵ |
| BN-V _B ...[MPhTAZ2][BF ₄] | -۲۸/۶۷ | -۲۷/۲۱ | ۰/۰۶۸۷ | -۸/۰۰ | -۲/۱۴ | ۵/۸۶ | -۰/۲۴ |
| BN-V _N ...[MPhTAZ2][BF ₄] | -۲۶/۸۶ | -۲۶/۳۸ | ۰/۰۳۷۳ | -۵/۵۵ | -۰/۹۴ | ۴/۶۲ | -۱/۲۹ |
| h-BN...[MPhTTAZ][BF ₄] | -۲۴/۶۶ | -۲۴/۲۲ | ۰/۰۵۲۹ | -۸/۰۷ | -۱/۲۹ | ۶/۷۸ | -۲/۲۰ |
| BN-V _B ...[MPhTTAZ][BF ₄] | -۲۷/۴۹ | -۲۶/۸۲ | ۰/۰۸۴۱ | -۸/۰۹ | -۲/۲۸ | ۵/۸۱ | -۰/۲۹ |
| BN-V _N ...[MPhTTAZ][BF ₄] | -۲۶/۱۲ | -۲۳/۹۳ | ۰/۰۷۴۰ | -۵/۶۵ | -۱/۲۱ | ۴/۴۴ | -۱/۴۶ |

*نیروی پراکندگی (ΔE_c /kcal/mol)، بارها ($Q_{(au)}$)، انرژی سطح اوربیتال (ϵ_{LUMO} ، ϵ_{HOMO})، شکاف انرژی (E_g) و تغییرهای انرژی شکاف (ΔE_g)



شکل ۲۳ - نمودارهای کامل مولکولی کمپلکس‌های h-BN...TAAIL h-BN-V_N...TAAILs و h-BN-V_B...TAAILs. نقطه‌های بحرانی هسته و پیوند به ترتیب توسط دایره‌های قرمز بزرگ و کوچک نشان داده شد [۶۱]

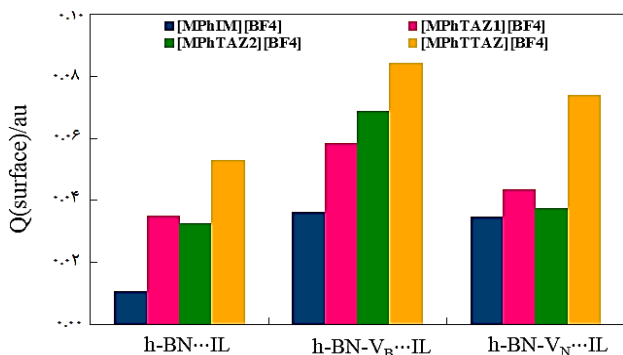
برهمکنش، شکاف انرژی HOMO-LUMO و توصیف‌گرهای واکنش پذیری را تحت تأثیر قرار داده است. تجزیه و تحلیل اتم‌ها در مولکول (AIM) نشان داده که برهمکنش بین مایع‌های یونی با سطوح h-BN-V_N و h-BN-V_B, h-BN نوع غیر کووالانسی است [۶۱] (شکل ۲۴).



شکل ۲۲ - نمودارهای کامل مولکولی کمپلکس‌های h-BN...TAAIL h-BN-V_N...TAAILs و h-BN-V_B...TAAILs. نقطه‌های بحرانی هسته و پیوند به ترتیب توسط دایره‌های قرمز بزرگ و کوچک نشان داده شد [۶۱]

در سطوح h-BN-V_N و h-BN-V_B, h-BN نشان داده که وجود نقص‌های V_N و V_B تمایل جذب مایع‌های یونی را بر سطح h-BN افزایش داده است (جدول ۴) (شکل ۲۲ و ۲۳). قدرت جذب مایع‌های یونی بر روی سطوح h-BN-V_N و h-BN-V_B نسبت به سطح h-BN در حدود ۱-۴ کیلوکالری بر مول بیشتر است که این اختلاف در انرژی

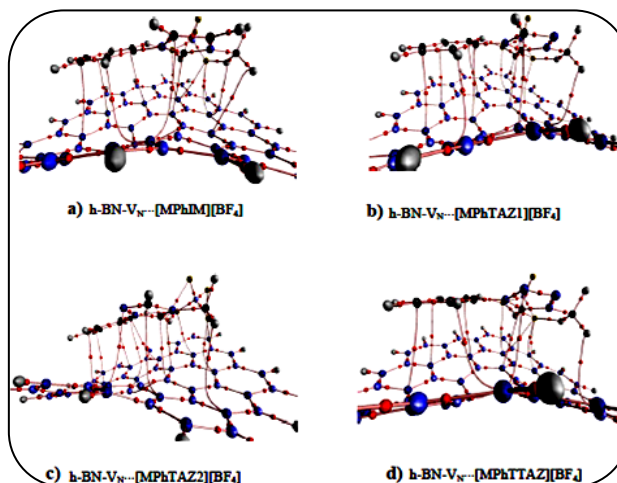
(۱) Atoms in molecules



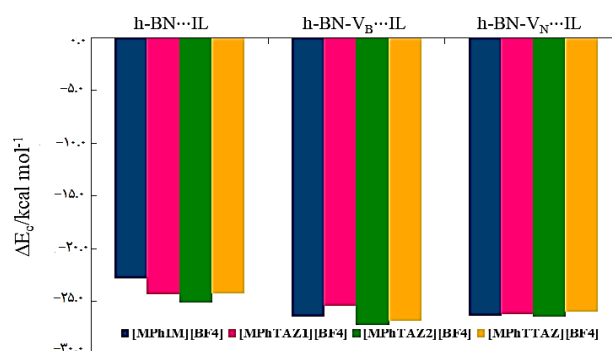
شکل ۲۶ - مقایسه مقادارهای انتقال بار در سطح (Q) برای جذب مایع‌های یونی تنظیم‌پذیر [MPhIM][BF₄], [MPhTAZ1][BF₄], [MPhTAZ2][BF₄] و [MPhTTAZ][BF₄] بر روی سطوح h-BN-V_N، h-BN-V_B، h-BN

در حالی که جذب مایع‌های یونی در سطوح h-BN، h-BN-V_B در حالی که جذب مایع‌های یونی در سطوح h-BN-V_N تابع کار سطح h-BN-V_N را افزایش و تابع کار سطوح h-BN-V_B کاهش داده است. این نتیجه در کنترل خاصیت نشر الکترونی سطح h-BN مفید است. محاسبه‌های TD-DFT نشان داد که وجود نقص‌های V_N و V_B در سطح h-BN منجر به جابه‌جایی قرمز پیک جذبی در سطح h-BN (در حدود ۱۱۹ و ۱۱۰ نانومتر) شده و پیک جذبی دوم مشاهده شده در ۴۲۱ نانومتر برای سطح h-BN-V_N در دستگاه‌های نشر نوری مفید است [۶۱]. (شکل ۲۷).
 سامیت^۱ و همکاران وجود ذره‌های هیدروژنی مایع‌های یونی شامل کاتیون‌های ایمیدازولیوم و پیریدینیوم شامل آنیون‌های PF₆ و NTf₂ دارای آنیون‌های PF₆ و NTf₂ با طیف سنجی 1D NMR و 2D NMR مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که برهمکنشی بین کاتیون و آنیون و برهمکنش بین مولکولی بین کاتیون‌ها وجود دارد [۶۲]. همچنین نتیجه‌های به‌دست آمده از ¹H-NMR کاتیون‌های ایمیدازولیوم مایع‌های یونی نشان داد که برهمکنش بین مولکولی کاتیون‌ها در ایمیدازولیوم به دلیل وجود محیط هیدروژنی در حالت مایع می‌باشد. همچنین وجود محیط ناهمگن برای مایع‌های یونی شامل کاتیون پیریدینیوم متفاوت از مایع‌های یونی شامل کاتیون ایمیدازولیوم است. شکل ۲۸، ساختار بهینه شده مایع‌های یونی bmimPF₆، cmimPF₆، PIP₁₄Br و PIP₁₄NTf₂ را نشان می‌دهد.

گوکسون^۲ و همکاران نانوصفحه‌های بور نیتريد را با توجه به جذبشان مورد ارزیابی قرار دادند [۶۳]. بلورینگی بالا سبب کاربرد گسترده در این نانوصفحه‌ها شد. در این پژوهش، یک روش مقیاس پذیر



شکل ۲۴ - نمودارهای کامل مولکولی کمپلکس‌های h-BN...TAAIL، h-BN-V_N...TAAIL و h-BN-V_B...TAAILs. نقطه‌های بحرانی هسته و پیوند به ترتیب توسط دایره‌های قرمز بزرگ و کوچک نشان داده شد [۶۱]



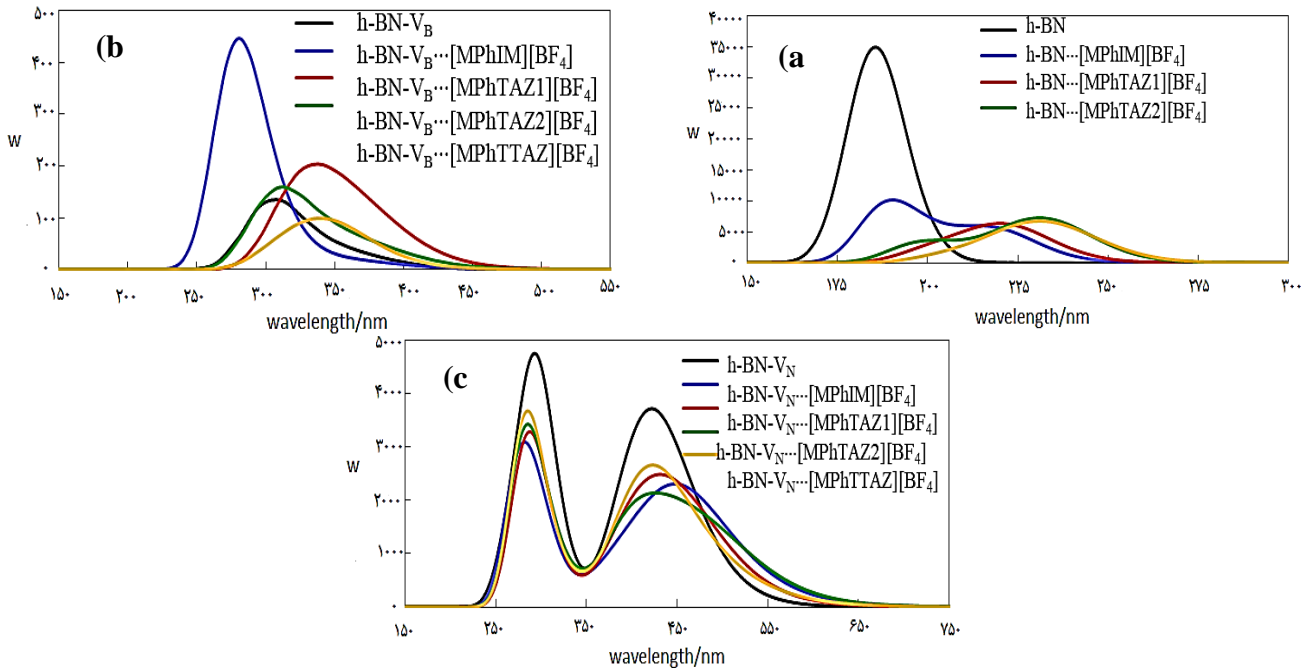
شکل ۲۵ - مقایسه مقادارهای انرژی برهمکنش (ΔE_c) برای جذب مایع‌های یونی تنظیم‌پذیر [MPhIM][BF₄], [MPhTAZ1][BF₄], [MPhTAZ2][BF₄] و [MPhTTAZ][BF₄] بر روی سطوح h-BN-V_B [۶۱]

محاسبه‌ها نشان داد که نقص V_N و V_B اندازه و برای انتقال بار بین مایع‌های یونی و سطح h-BN تحت تأثیر قرار داد. تجزیه و تحلیل بار ChelpG نشان می‌دهد که انتقال بار از سطوح h-BN، h-BN-V_N و h-BN-V_B به مایع‌های یونی رخ داده و میزان انتقال بار بین مایع‌های یونی و سطوح h-BN-V_N و h-BN-V_B بیش‌تر از مایع‌های یونی با سطح h-BN است (شکل ۲۵).

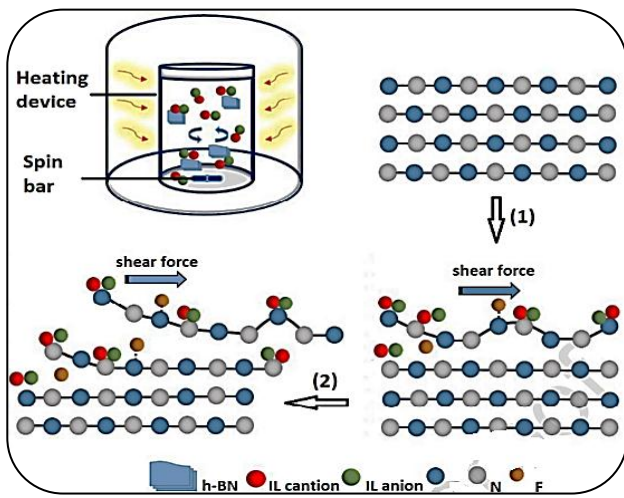
حضور نقص‌های V_N و V_B باعث افزایش هدایت الکتریکی در سطح h-BN شده است. نقص V_N بیش‌تر از نقص V_B، هدایت الکتریکی را افزایش داده است نقص‌های V_N و V_B در سطح h-BN تابع کار سطح (h-BN-V_N > h-BN-V_B) را کاهش داده

(۱) Sumit

(۲) Guoxun



شکل ۲۷ - طیف جذب UV سطوح h-BN-VN، h-BN-VB و h-BN و کمپلکس‌های آن‌ها با مایع‌های یونی محاسبه شده در سطح نظری TD-M06-2X/cc-pVDZ (a) طیف جذبی UV سطح h-BN با مایع‌های یونی (b) طیف جذبی UV سطح h-BN-VB با مایع‌های یونی (c) طیف جذبی UV سطح h-BN-VN با مایع‌های یونی [۶۱]

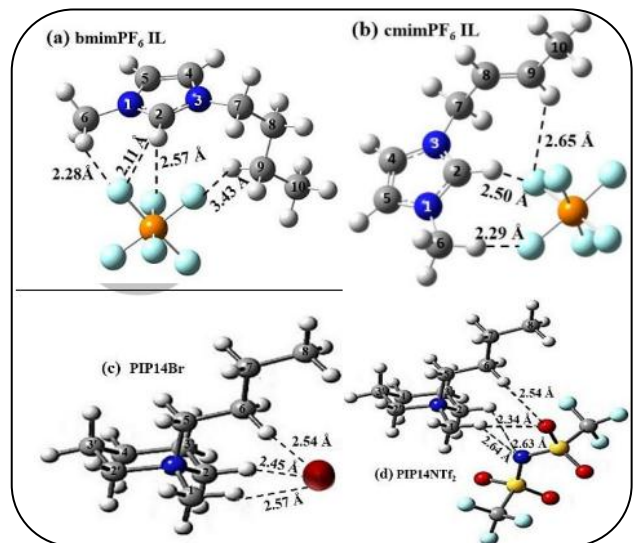


شکل ۲۹ - نمودار لایه برداری از سطح چند لایه‌ای بور نیتريد (BNNSSs) [۶۳]

از سطح چند لایه ای بور نیتريد (BNNSSs) را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، تغییرهای ساختار الکترونی در جذب مایع‌های یونی تنظیم پذیر با نانوساختارهای گوناگون: شامل نانولوله‌ها و نانوصفحه‌های گرافن، ژرمانیوم، سیلیسیم و بور نیتريدی بررسی شد



شکل ۲۸ - ساختار بهینه شده مایع‌های یونی (a) bmimPF_6 (b) cmimPF_6 (c) PIP_{14}Br (d) $\text{PIP}_{14}\text{NTf}_2$ [۶۲]

برای لایه برداری گزارش دادند. مایع‌های یونی به روش برش سطوح چند لایه‌ای بور نیتريد با حفظ ساختار، برای این روش آماده شد و این عمل سبب شد اثرهای هم افزایی جذب فیزیکی قوی‌تر شود و برهمکنش‌های شیمیایی در مایع‌های یونی بین هیدروژن فلوتورید و سطح بور نیتريد افزایش یابد. شکل ۲۹، نمودار لایه برداری

موجود در مقاله گزارش شده است و نشان دهنده این نکته اساسی است که وقتی نقص در یک ساختار بهینه شده ایجاد شود، مقدار جذب فیزیکی نسبت به حالت بدون نقص بیش تر شده، شرایط پارامتری تغییر کرده و ارتفاع پیک جذب کم تر و بیش تر به سمت طول موج بالاتر و مرئی می‌رود. به همین دلیل ایجاد نقص به عنوان یک روش اصلاحی برای بهبود ویژگی‌های ساختاری و الکترونی در نانوساختارها با مایع‌های یونی تنظیم پذیر به کار برده شده است.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های انجام گرفته توسط دانشگاه گیلان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت برای این پژوهش قدردانی می‌کنند.

و تغییرهای انرژی برهمکنش، انرژی اتصال، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی، شکاف انرژی و طیف جذبی بر جذب مایع‌های یونی گوناگون با کاتیون‌های گوناگون و آنیون‌ها را با نانوصفحه‌ها و نانولوله‌های بدون نقص و نقص‌دار شامل نقص روزنه‌ای و نقص استون والز مورد بررسی قرار داده شد. نتیجه‌های بررسی‌ها نشان داد که ایجاد نقص روی نانوساختارها بر روی ویژگی‌های فیزیکی خصوصاً بیش تر شدن انرژی برهمکنش و کاهش شکاف انرژی بین ترازهای هومو-لومو در اوربیتال‌های مولکولی شده که این خود سبب برهمکنش بهتر بین مایع‌های یونی و نانوساختارها و در نتیجه جذب بیش تر مایع‌های یونی و پیشرفت و حلالیت بهتر واکنش در مایع‌های یونی شده است.

چالش در این کار ایجاد نقص‌های روزنه‌ای و استون والز است که هم در شکل ساختارها و برهمکنش‌ها و هم در جذب فیزیکی و پارامترهای هندسی و پیک‌های جذبی تأثیر گذاشته و در مقایسه با نانوساختار بدون نقص پایدارترین شرایط را از لحاظ برهمکنش ایجاد کرده است که این موضوع در جدول‌ها و شکل‌ها و نمودارهای

مراجع

- [1] Wasserscheid P., Keim W., [Ionic Liquids-New Solutions for Transition Metal Catalysis](#), *Angew. Chem.*, **39**: 3773-3789 (2000).
- [2] Seddon K.R., ["Molten Salt Chemistry an Introduction and Selected Applications"](#), Reidel Publishing, Dordrecht, Netherlands, (1987).
- [3] Welton T., [Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis.](#), *ACS. Rev.*, **99(8)**: 2071-2084 (1999).
- [4] Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L., [Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis](#), *Inorg. Chem.*, **21**: 1263-1264 (1982).
- [5] Wilkes J.S., Zaworotko M.J., [Air and Water Stable 1-Ethyl-3- Methylimidazolium based Ionic Liquids](#), *J. Chem. SOC Chem. Commun.*, **13**: 965-966 (1992).
- [6] Davis J.H., [Task-Specific Ionic Liquids](#), *Chem. Lett.*, **33**: 1072-1077 (2004).
- [7] Visser A.E., Swatoski R.P., Reichert W.M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J.H., Rogers R.D., ["Task-Specific Ionic Liquids for the Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions"](#), *Chem. Commun.*, 135-136 (2001).
- [8] Triolo A., Russina O., Fazio B., Appetecchi G.B., Carewska M., Passerini S., [Nanoscale Organization in Piperidinium-based Room Temperature Ionic Liquids](#), *J. Chemical Physics*, **130**: 164521-164526 (2009).

- [9] Parsegian V.A., “[Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists](#)”, Cambridge University Press, New York, USA, (2005).
- [10] Mahanty J., Ninham B.W., “[Dispersion Forces](#)”, Academic Press, London, UK, (1976).
- [11] Jeffrey G.A., “[An Introduction to Hydrogen Bonding](#)”, Oxford University Press, New York, USA, (1997).
- [12] Metrangolo P., Resnati G., “[Halogen Bonding: Fundamentals and Applications](#)”, Springer, Berlin, Germany, (2008).
- [13] Strassner T., Ahrens S., [Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids \(TAAILs\): The Next Generation of Ionic Liquids](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48(42)**: 7908 -7910 (2009).
- [14] Schulz T., Strassner T., [Biphasic Platinum Catalyzed Hydrosilylation of Terminal Alkenes in TAAILs](#), *J. Organometallic Chemistry*, **744**: 113-118 (2013).
- [15] Meyer D., Strassner T., [1,2,4-Triazole-based Tunable Aryl/Alkyl Ionic Liquids](#), *J. Org. Chem.*, **76**: 305-308 (2011).
- [16] Wilson M., Kannangara K., Smith G., Simmons M., Raguse B., “[Nanotechnology: basic Science and Emerging Technologies](#)”, CRC Press, (2002).
- [17] Balmain W., *Philosophical Magazine Series* ., **3(21)**, 270-277., (1842).
- [18] Watanabe K., Taniguchi T., *International Journal of Applied Ceramic Technology*, (8), 977-989., (2011).
- [19] Golberg D., Bando Y., Huang Y., Terao T., Mitome M., Tang C., Zhi C., [Boron nitride nanotubes and nanosheets](#), *A.C.S. Nano*, (4), 2979-2993., (2010).
- [20] Zhi C., Bando Y., Tang C., Kuwahara H., Golberg D., [Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties](#), *Advanced Materials*, **21(28)**:2889-2893 (2009).
- [21] Du M., Wu Y., Hao X., [A Facile Chemical Exfoliation Method to Obtain Large Size Boron Nitride Nanosheets](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **15**: 1782-1786 (2013).
- [22] [salehirad M., kordani m., hashem F., nasr msalehirad@nri.ac.ir www.nano.ir.](#), (2017).
- [23] Esrafil M.D., Saeidi N., [Carbon-Doped Boron Nitride Nanosheet as a Promising Catalyst for N₂O Reduction by CO or SO₂ Molecule: A Comparative DFT Study](#), *Appl. Surf. Sci.*, **444**: 589-584 (2018).
- [24] Lin Y., Bunker C.E., Fernando S.K., Connell J.W., [Aqueously Dispersed Silver Nanoparticle-decorated boron Nitride Nanosheets for Reusable, Thermal Oxidation-Resistant Surface Enhanced Raman Spectroscopy \(SERS\) Devices](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**: 1110-1117 (2012).
- [25] Lee K.H., Shin H. J., Lee J., Lee I.-Y., Kim G.H., Choi J.Y., Kim S.W., [Large-Scale synthesis of High-Quality Hexagonal Boron Nitride Nanosheets for Large-Area Graphene Electronics](#), *Nano. Lett.*, **12**: 714-718 (2012).
- [26] Sun W., Meng Y., Fu Q., Wang F., Wang G., Gao W., Huang X., Lu F., [High-Yield production of Boron Nitride Nanosheets and its uses as a Catalyst Support for Hydrogenation of Nitroaromatics](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**: 9881-9888 (2016).

- [27] Zhi C., Bando Y., Tang C., Golberg D., *Boron Nitride Nanotubes*, *Mater. Sci. Eng. R.*, **70**: 92-111 (2010).
- [28] Kamath G., Baker G.A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **(14)**: 7929-7933(2012).
- [29] Saikia N., Pati S.K., Deka R.C., *First Principles Calculation on the Structure and Electronic Properties of BNNTs Functionalized with Isoniazid Drug Molecule*, *Applied Nanoscience*, **2(3)**: 389-400 (2012).
- [30] Gao Z., Zhi C., Bando Y., Golberg D., Serizawa T., *Noncovalent Functionalization of Boron Nitride Nanotubes in Aqueous Media Opens Application Roads in Nanobiomedicine*, *Nanobiomedicine*, **1(7)**: (2014).
- [31] Dhungana K.B., Pat R., *Boron Nitride Nanotubes for Spintronics*, *Sensors*, **14(9)**: 17655-17685 (2014).
- [32] Llanes-Pallas A., Yoosaf K., Traboulsi H., Mohanraj J., Seldrum T., Dumont J., Bonifazi D., *Modular Engineering of H-Bonded Supramolecular Polymers for Reversible Functionalization of Carbon Nanotubes*, *Journal of the American Chemical Society*, **133(39)**: 15412-15424 (2011).
- [33] Lei W., Zhang H., Wu Y., Zhang B., Liu D., Qin S., Liu Z., Liu L., Ma Y., Chen Y., *Oxygen-Doped Boron Nitride Nanosheets with Excellent Performance in Hydrogen Storage*, *Nano Energy*, **6**: 219-224.,(2014).
- [34] Huang C.Y.X., Chen C., Lin S., Xie D., *A Computational Investigation of CO Oxidation on Ruthenium-Embedded Hexagonal Boron Nitride Nanosheet*, *Computat. Theor. Chem.*, **1011**: 5-10 (2013).
- [35] Farmanzadeh D., Ardehjani N.A., *Theoretical Study of Ozone Adsorption on the Surface of Fe, Co and Ni Doped Boron Nitride Nanosheets*, *Appl. Surf. Sci.*, **444**: 642-649 (2018).
- [36] Tserpes K.I., Papanikos P., *The Effect of Stone–Wales Defect on the Tensile Behavior and Fracture of Single-Walled Carbon Nanotubes*, *Composite Structures*, **79**: 581–589 (2007).
- [37] Chen Y., <https://www.nature.com/articles/s41586-020-2405-7/figures/1>
- [38] Krätschmer W., Lamb L., Fostiropoulos D. K., Huffman D.R., *A New form of Carbon*, *Nature*, 347354-358(1990).
- [39] Ebrahim Zadeh Z., Yadollahpour M., Ziaei-Rad S., Karimzadeh F., *The Effect of Vacancy Defects and Temperature on Fundamental Frequency of Single Walled Carbon Nanotubes*, *Computational Materials Science*, **63**: 12-19(2012).
- [40] Pan L., Shen Z., Jia Y., Dai X., *First-Principles Study of Electronic and Elastic Properties of Stone–Wales Defective Zigzag Carbon Nanotubes*, *Physica. B*, **407**: 2763(2012).
- [41] Bettinger H.F., Dumitrica T.G.E., Scuseria B., Yakobson I., *Mechanically Induced Defects and Strength of BN Nanotubes*, *Phys. Rev. B*, **65**: 041406 (2001).
- [42] Shakourian-Fard M., Kamath G., *Effect of Defect Types on the Electronic and Optical Properties of Graphene Nanoflakes Physisorbed by Ionic liquids*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**: 4383–4395(2017).

- [43] Fefey E.G., Mohan R., Kelkar A., [Computational Study of the Effect of Carbon Vacancy Defects on the Young's Modulus of \(6, 6\) Single Wall Carbon Nanotube](#), *Materials Science and Engineering B*, **176**: 693-700 (2011).
- [44] Lu Z., Lv P., Liang Y., Ma D., Zhang Y., Zhang W., Yang X., Yang Z., [CO Oxidation catalyzed by the Single Co Atom Embedded Hexagonal Boron Nitride Nanosheet: a DFT-D Study](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**: 21865-21870 (2016).
- [45] Lehtinen O., Dumur E., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V., Nordlund K., Keinonen J., [Production of Defects in Hexagonal Boron Nitride Monolayer under Ion Irradiation](#), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **269**: 1327-1331 (2011).
- [46] Kara A., Enriquez H., Seitsonen A.P., Lew Yan Voon L.C., Vizzini S., Aufray B., Oughaddou H., [Surface Science Reports](#), **67**: 1-18(2012).
- [47] Xia W., Hu W., Li, Z., Yang J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**: 22495-22498(2014).
- [48] García G., Atilhan M., Aparicio S., [Adsorption of Choline Benzoate Ionic Liquid on Graphene, Silicene, Germanene and Boron-Nitride Nanosheets: a DFT Perspective](#), *Phys. Chem. Phys.*, **17**: 16315-16326 (2015).
- [49] Lin Sen., Huang Jing Ye Xinxin., [Stability and Electronic Structure of Iron Nanoparticle Anchored On defect-free Hexagonal Boron Nitrogen Nanosheet: A First-Principle Study](#), *Applied Surface Science*, **320**: 237-243(2014).
- [50] Azevedo S., Kaschny J.R., Castilho C.M.C.d., Brito Mota F.d., [Electronic Structure of Defects in a Boron Nitride Monolayer](#), *Eur. Phys. J. B.*, **67**: 507-512 (2009).
- [51] Rodriguez-Manzo J.A., Tolvanen A., Krasheninnikov A.V., Nordlund K., Demortiere A., Banhart F., [Defect-Induced Junctions between Single- or Double-Wall Carbon Nanotubes and Metal Crystals](#), *Nanoscale*, **2**: 901-905 (2010).
- [52] Matarín O., Rimola A., [Influence of Defects in Boron Nitride Nanotubes in the Adsorption of Molecules. Insights from B3LYP-D2* Periodic Simulations](#), *Crystals*, **6(5)**: 63 (2016).
- [53] Roohi H., Jahantab M., Yakta M., [Effect of the Stone-Wales \(SW\) Defect on the Response of BNNT to Axial Tension and Compression: a Quantum Chemical Study](#), *Struct. Chem.*, **26(1)**: 11-22 (2014).
- [54] Shakourian-Fard M., Jamshidi Z., Kamath G., [Surface Charge Transfer Doping of Graphene Nano-Flakes Containing Double-Vacancy \(5-8-5\) and Stone-Wales \(55-77\) Defects via Molecular Adsorption](#), *Chem. Phys. Chem.*, **17(20)**: 3289-3299 (2016).
- [55] Shakourian-Fard M., Heydari H., Kamath G., [Defect based Modulation of Opto-Electronic Properties for Biofunctionalized Hexagonal Boron Nitride Nanosheets](#), *Chem. Phys. Chem.*, **18(17)**: 2328-2335 (2017).
- [56] Shakourian-Fard M., Kamath G., [Effect of Defect Types on the Electronic and Optical Properties of Graphene Nanoflakes Physisorbed by Ionic liquids](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**: 4383-4395 (2017).

- [57] Shakourian-Fard M., Ghenaatian H.R., Kamath G., Maryamdokht Taimoory S., [Unraveling the Effect of Nitrogen Doping on Graphene Nanoflakes and the Adsorption Properties of Ionic Liquids: A DFT Study](#), *Journal of Molecular Liquids*, **312**: 113400 (2020).
- [58] Ong S.P., Andreussi O., Wu Y., Marzari N., Ceder G., [Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations](#), *Chem. Mater.*, **23**: 2979–2986 (2011).
- [59] Marekha B. A., Kaluginb O. N., Idriss A., [Non-Covalent Interactions in Ionic Liquid Ion Pairs and Ion Pair Dimers: a Quantum Chemical Calculation Analysis](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 16846-16857 (2015).
- [60] Khalili B., Rimaz Mehdi., [An Investigation on the Physicochemical Properties of the Nanostructured \[\(4-X\)PMAT\]\[N\(CN\)₂\] Ion Pairs as Energetic and Tunable Aryl Alkyl Amino Tetrazolium based Ionic Liquids](#), *Journal of Molecular Structure*, **1137**: 530-542 (2017).
- [61] Talaei R., Khalili B., Mokhtary M., [Modulation of Opto-Electronic Properties of the Functionalized Hexagonal Boron Nitride Nanosheets with Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids \(TAAILs\): Defect based Analysis](#), *Journal of Molecular Liquids*, **304**: 112696 (2020).
- [62] Panja S., Saha S., [Micro-Heterogeneity in Imidazolium and Piperidinium Cation based Ionic Liquids: 1D and 2D NMR Studies](#), *Magnetic Resonance in Chemistry*, **56**: 95-102 (2018).
- [63] Sun G., Bi J., [Scalable Production of boron Nitride Nanosheets in Ionic Liquids by Shear-Assisted Thermal Treatment](#), *Ceramics International*, **47**: 7776-7782 (2021).