

مطالعه‌ی قابلیت نانوساختارهای بر پایه‌ی گرافن به عنوان باتری‌های یون سدیم

پویا کریمی⁺، محمود سنجولی

گروه شیمی، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه زابل، صندوق پستی ۵۳۸-۹۸۶۱۵، زابل، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوساختارهای بر پایه‌ی گرافن با روش‌های شیمی کوانتومی محاسباتی شبیه‌سازی شده و برهمکنش‌های جداگانه یون‌های ایزوالکترونیک سدیم و فلورید با وجه‌های درونی و بیرونی آن‌ها مطالعه شد. همچنین، برهمکنش‌های همزمان این یون‌ها با وجه‌های درونی و بیرونی نانوساختارها با دو مدل بررسی شد. در مدل اول، یون فلورید با وجه بیرونی و یون سدیم با وجه درونی نانوساختارها به‌طور همزمان برهمکنش می‌دهد و در مدل دوم، موقعیت‌های یون‌ها تعویض شده تا اثر آن بر انرژی‌های اتصال کمپلکس‌های سه‌تایی مربوطه مطالعه شود. نتیجه‌ها مشخص نمود که انرژی‌های اتصال در مدل اول نسبت به مدل دوم به‌طور میانگین به میزان ۱/۹۰ کیلو کالری بر مول بیش‌تر است. همچنین، کاهش عدم استقرار الکترونی/افزایش استقرار نیافتگی الکترونی در حلقه‌ی مرکزی نانوساختارها برای برهمکنش یون‌ها با وجه بیرونی آن‌ها در مدل اول/مدل دوم دلخواه‌تر است. نتیجه‌ها پیشنهاد می‌کند که نانوساختارهای بر پایه‌ی گرافن به دلیل داشتن ویژگی‌های یگانه ساختاری و الکترونی بسترهای خوبی برای برهمکنش‌های یون‌ها هستند و می‌توانند به عنوان باتری‌های یون سدیم در نظر گرفته شوند. همچنین، افزایش انحنا نانوساختارها منجر به عامل دار شدن بهتر وجه‌های بیرونی آن‌ها با یون‌های با بار منفی می‌شود و می‌توان با تغییر دادن چگالی‌های ابر الکترونی دیواره آن‌ها عملکردشان را به عنوان باتری‌های یونی بهینه نمود.

واژه‌های کلیدی: نانوساختار، گرافن، انتقال بار، انرژی اتصال، آروماتیسیته

KEYWORDS: nanostructure, graphene, charge transfer, binding energy, aromaticity

مقدمه

از سویی، با بررسی برهمکنش یون‌ها با وجه‌های درونی و بیرونی این ساختارها در حالت‌های گوناگون، می‌توان قابلیت آن‌ها را به عنوان باتری‌های یونی ارزیابی کرد و بهترین این نانوساختارها را برای تولید نانو لوله‌ها و نانو هرن‌ها گزینش نمود. بنابراین، در این پژوهش با روش‌های شیمی کوانتومی محاسباتی نانوساختارهای بر پایه‌ی

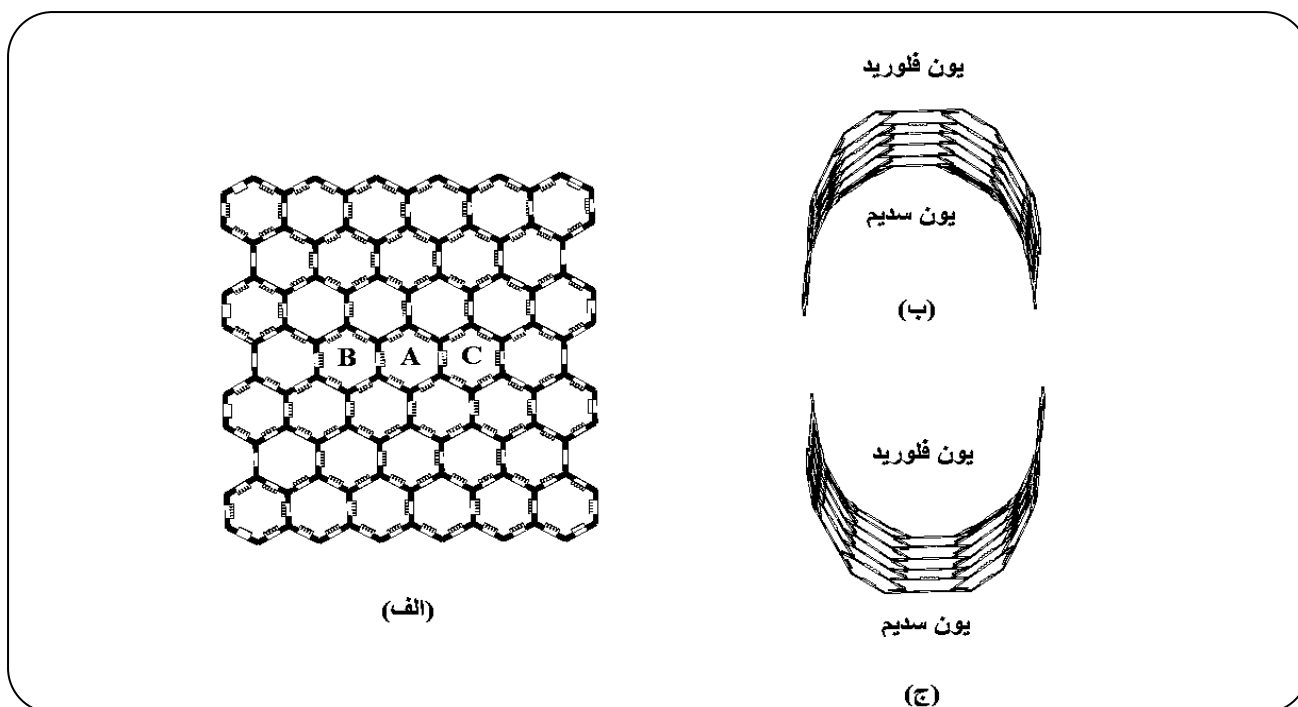
از آنجایی که دیواره‌ی نانوساختارهای بر پایه‌ی گرافن شامل حلقه‌های شش تایی دارای ابرهای الکترونی π است [۱]، با تغییر ویژگی‌های ساختاری آن‌ها از نظر میزان انحنا، ویژگی ابر الکترونی π حلقه‌های یاد شده نیز تغییر می‌کند. این نانوساختارها می‌توانند به عنوان پایه‌ی ساختاری نانو لوله‌ها^۱ [۲] و نانو هرن‌ها^۲ [۳] در نظر گرفته شوند.

+E-mail: pkarimi@uoz.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

(۱) Nanotubes

(۲) Nanohorns



طرح ۱- نمونه‌ی نوعی از نانوساختارهای بر پایه‌ی گرافن:

(الف) صفحه‌ی گرافن، (ب) یون فلورید در وجه بیرونی و یون سدیم در وجه درونی، (ج) یون فلورید در وجه درونی و یون سدیم در وجه بیرونی

بررسی ساختار و ویژگی‌های مغناطیسی و پیوند اتم‌های فلزی بین صفحه‌های گرافن به کار برده‌اند [۱۰] که برای توسعه‌ی باتری‌های فلزهای قلیایی دارای اهمیت است [۱۱، ۱۲]. همچنین، وانگ^۲ و همکاران به‌طور تجربی نشان دادند که نانوصفحه‌های گرافن می‌توانند ظرفیت ذخیره‌ی لیتیم را در سلول‌های یون لیتیم افزایش دهند و بنابراین برای تولید باتری‌های چرخه‌ای پیشرفته به کار روند [۱۳]. همچنین، چان^۳ و هیل^۴ برهمکنش اتم‌ها و یون‌ها را با یک صفحه‌ی گرافنی به شیوه‌ی نظری مدل‌سازی کردند و موقعیت تعادلی آن‌ها را بر سطح صفحه تعیین کرده و کم‌ترین فاصله‌ی بین مولکولی بین صفحه‌های گرافن را به دست آوردند [۱۴]. آن‌ها با استفاده از این داده‌ها کم‌ترین اندازه باتری و بیشترین ظرفیت ذخیره‌سازی یون‌های Li^+ را در باتری‌های یون لیتیم ارزیابی کردند.

برهمکنش آنیون‌ها و کاتیون‌ها با نانولوله‌های کربنی توسط برخی دانشمندان مطالعه شده و موقعیت یون‌ها بررسی شده است [۱۵]. از سوی، نقش برهمکنش‌های کاتیون- π در سطح مشترک نانولوله‌های کربنی و محلول‌های نمک سدیم کلرید و پتاسیم کلرید با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پژوهش شده است [۱۶].

گرافن طراحی و بهینه‌سازی شده‌اند و سپس برهمکنش‌های یون‌های ایزوالکترونیک سدیم و فلورید با وجه‌های درونی و بیرونی آن‌ها به‌طور مجزا و هم‌زمان بررسی شده است. در طرح ۱ نمونه‌ی نوعی از این نانوساختارها نشان داده شده است.

نانوساختارهای کربنی مانند گرافن، فولرن‌ها^۱ و نانولوله‌های کربنی به میزان گسترده‌ای برای ساخت سامانه‌های بیومکانیکی به کار می‌روند [۴، ۵]. گرافن و نانولوله‌های کربنی گزینه‌های مناسبی برای کپسوله کردن داروها و ذخیره‌ی هیدروژن به منظور تهیه‌ی سوخت سبز وسایل نقلیه محسوب می‌شوند. همچنین، برخی یون‌ها مانند Mg^{+2} و Gd^{+3} عامل‌های شناخته شده‌ای برای تصویر برداری رزونانس مغناطیسی‌اند [۶، ۷]. برهمکنش یون‌ها با صفحه‌های گرافنی برای توسعه‌ی سامانه‌های تحویل دارو به منظور شناسایی و کنترل موقعیت دارو حیاتی است. همچنین، فرآیند نفوذ فلزها و یون‌های فلزهای قلیایی بر روی صفحه‌های گرافنی با روش‌های تجربی دیده شده است [۸]. برخی پژوهشگران با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان/گرافن یون‌های کادمیم را از محلول‌های آبی جذب کرده‌اند [۹]. همچنین، برخی دانشمندان نظریه‌ی تابعی چگالی را برای

(۱) Fullerenes

(۲) Wang

(۳) Chan

(۴) Hill

هم‌زمان این یون‌ها بر سطوح این ساختارها در نظر گرفته شده تا قابلیت آن‌ها به عنوان وسایلی برای ذخیره‌ی یون‌ها به منظور تهیه‌ی باتری‌های یون سدیم ارزیابی شود.

روش‌های محاسباتی

نخست صفحه‌ی گرافن نشان داده شده در طرح ۱ (الف) توسط نرم افزار هایپرکم^۱ و گاوس ویو^۲ طراحی شده و سپس با استفاده از نرم افزار گاوسی^۳ ۲۰۹ [۲۸] در سطح نظری M05-2X/6-31G(d) بهینه شده است. به کربن‌های واقع در محیط این صفحه که می‌توانند به حلقه‌های شش تایی بیشتری متصل شوند اتم‌های هیدروژن افزوده شده است. با روش اسکن مرحله به مرحله از طریق کم کردن فاصله بین اتم‌های هیدروژن انتهایی صفحه‌ی گرافن هر بار به میزان ۱/۰ Å نانوساختارهای گوناگون دسته‌بندی با میزان انحنای متفاوت نسبت به صفحه‌ی اولیه ایجاد شد. این نانوساختارها پایه‌ی ساختاری نانو لوله‌ها و نانو هرن‌ها با قطرهای خارجی متفاوت را تشکیل می‌دهند. در این پژوهش، چند نانوساختار بر پایه‌ی گرافن با میزان انحنای متفاوت گزینش شده و برهمکنش‌های یون‌های ایزوالکترونیک سدیم و فلورید با وجه‌های درونی و بیرونی آن‌ها بررسی شده است. بنابراین، روش اسکن مرحله به مرحله برای کمپلکس‌های دوتایی و سه‌تایی مربوط به برهمکنش به‌طور مجزا و هم‌زمان یون‌ها با وجه‌های درونی و بیرونی نانوساختارها نیز استفاده شده تا انحنای آن‌ها حفظ شود. استفاده از روش M05-2X در بررسی برهمکنش‌های یون-π گزارش شده است [۲۹] و در این کار نیز از آن استفاده شده است. ویژگی‌های مکان شناختی چگالی بار الکترونی نیز با استفاده از روش اتم‌ها در مولکول‌ها^۴ بر روی تابع‌های موج به‌دست آمده در سطح M05-2X/6-31G(d) توسط نرم افزار AIM2000 [۳۰] محاسبه شده است. برای ارزیابی آروماتیسیته‌ی حلقه‌ها از معیار جابه‌جایی شیمیایی مستقل از هسته^۵ در ۱ Å بالاتر و ۱ Å پایین‌تر از مرکز حلقه‌ها استفاده شده است [۳۱، ۳۲].

نتیجه‌ها و بحث

تحلیل ساختار و انرژی

فاصله‌ی هیدروژن‌های انتهایی مقابل هم در گرافن و نانوساختارهای مربوطه در جدول ۱ آورده شده است. به دلیل وجود تقارن C_{2v} در صفحه‌ی گرافن و نانوساختارها، سه فاصله هیدروژن - هیدروژن

همچنین، با استفاده از یک مدل جدید جذب سطحی یون‌های Li^+ ، Na^+ و K^+ بر سطح یک صفحه‌ی گرافنی بررسی شده و سطح‌های انرژی پتانسیل مربوطه بدست آمده است [۱۷].

در گذشته، برهمکنش یون‌ها با صفحه‌ی گرافنی پلاریزه مطالعه شده و نتیجه‌های به‌دست آمده همانند با برهمکنش آن‌ها با نانولوله‌های کربنی و نقشی است که به عنوان کانال‌های یونی بازی می‌کنند [۱۸]. همچنین، گرافن و ساختارهای بر پایه‌ی گرافن به عنوان باتری‌های یونی و کاربردهایشان در سلول‌های سوختی بررسی شده است [۱۹]. نتیجه پژوهش‌های دانشمندان نشان می‌دهد که استفاده از گرافن به عنوان آند در باتری‌های یونی منجر به عملکرد خوب آن‌ها می‌شود [۲۰-۲۳]. همچنین، به تازگی مواد نوینی با قابلیت ذخیره زیاد برای ساخت باتری‌های یون لیتیم معرفی شده است [۲۴]. اگرچه بیش‌تر باتری‌ها بر مبنای یون Li^+ طراحی شده، باتری‌هایی نیز طراحی شده که با استفاده از یون Na^+ عمل می‌کنند و در مقایسه با باتری‌های یون لیتیم هزینه کم‌تری دارند [۲۵] که با توجه به در دسترس بودن این یون و شباهت ویژگی‌های شیمیایی آن با یون Li^+ می‌توانند به عنوان نسل نوینی از باتری‌های یونی بکار روند [۲۶]. یکی از علت‌های تجاری نشدن باتری‌های سدیمی به تجزیه و تحلیل‌ها در زمینه مقایسه هزینه‌ها و عملکرد آن‌ها مربوط است. البته، چگالی حجمی انرژی نیز به عنوان معیاری که نشانگر میزان بزرگی اندازه‌ی باتری‌های سدیمی در قیاس با باتری‌های یون لیتیومی است، مسأله مهمی است که باید در طراحی این باتری‌ها در آینده بهینه شود. اندازه یون‌های سدیم در مقایسه با یون‌های لیتیم بیش‌تر است. با توجه به این‌که امکان تغییر اندازه این یون‌ها وجود ندارد، برای بهبود ظرفیت و کارایی باتری‌های سدیمی باید از راهبردهای طراحی مولکولی و دیگر روش‌ها استفاده شود. افزون بر این، دانشمندان دریافته‌اند که جذب هم‌زمان پروتون به همراه یون‌های برم بر سطوح نانولوله‌های کربنی و سطح‌های کربنی مزدوج-π منجر به افزایش جذب آنیون‌ها می‌شود [۲۷]. به نظر می‌رسد که برهمکنش هم‌زمان یون‌های با بار مثبت و منفی بر سطوح نانوساختارهای کربنی به جذب بهتر یون‌ها کمک کند. بنابراین در این پژوهش، نانوساختارهای بر پایه‌ی گرافن با روش‌های شیمی کوانتومی محاسباتی شبیه‌سازی شده و برهمکنش‌های جداگانه یون‌های ایزوالکترونیک سدیم و فلورید با وجه‌های درونی و بیرونی آن‌ها مطالعه شده است. همچنین، جذب

(۱) HyperChem

(۳) Gaussian09

(۵) Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS)

(۲) GaussView

(۴) Atoms in molecules (AIM)

جدول ۱: مقایسه فاصله‌ی هیدروژن‌های انتهایی (بر حسب Å) و میزان انحنای نانوساختارها نسبت به صفحه‌ی گرافن

ساختار	فاصله ۱	فاصله ۲	فاصله ۳	انحنا
گرافن	۱۷/۸۸	۱۷/۸۱	۱۷/۷۹	۱
نانوساختار ۱	۱۴/۹۰	۱۴/۸۶	۱۴/۸۸	۱/۲۰
نانوساختار ۲	۱۲/۹۹	۱۲/۹۶	۱۲/۹۸	۱/۳۸
نانوساختار ۳	۹/۹۰	۹/۸۶	۹/۸۸	۱/۸۱
نانوساختار ۴	۷/۸۹	۷/۸۶	۷/۸۸	۲/۲۷

جدول ۲: انرژی‌های اتصال (بر حسب کیلوکالری بر مول) کمپلکس‌های تشکیل شده در اثر برهمکنش یون‌ها با وجه‌های نانوساختارها

ساختار	انرژی‌های اتصال ۱	انرژی‌های اتصال ۲	انرژی‌های اتصال ۳	انرژی‌های اتصال ۴	انرژی‌های اتصال ۵	انرژی‌های اتصال ۶
گرافن	۳۶/۸۳	۴۳/۱۸	۳۶/۸۳	۴۳/۱۸	۱۳۵/۱۶	۱۳۵/۱۶
نانوساختار ۱	۳۷/۴۸	۴۲/۹۵	۳۵/۳۸	۴۲/۰۳	۱۳۵/۵۲	۱۳۳/۶۲
نانوساختار ۲	۴۰/۶۰	۴۲/۹۸	۳۸/۷۶	۴۴/۹۴	۱۳۹/۶۵	۱۳۷/۴۰
نانوساختار ۳	۴۱/۱۹	۴۲/۰۴	۴۱/۱۷	۴۶/۱۷	۱۴۲/۶۱	۱۴۰/۱۳
نانوساختار ۴	۴۸/۲۷	۴۲/۸۳	۴۴/۶۷	۴۹/۰۵	۱۴۶/۵۴	۱۴۳/۶۶

برهمکنش با وجه بیرونی آن‌ها می‌شود. در مقابل، برهمکنش جداگانه یون فلورید با وجه بیرونی نانوساختارها دلخواه‌تر است. از سویی، در کمپلکس‌های سه تایی نیز زمانی که یون فلورید با وجه بیرونی و یون سدیم با وجه درونی نانوساختارها بطور همزمان برهمکنش می‌دهند (کمپلکس‌های T1) انرژی‌های اتصال نسبت به کمپلکس‌های T2 که موقعیت یون‌ها تعویض می‌شود، بیش‌تر است. این نتیجه پیشنهاد می‌کند که زمانی که از چنین نانوساختارهایی به‌عنوان باتری‌های یونی استفاده می‌شود، بهتر است برای ذخیره یون‌های با بار مثبت استفاده شوند. همچنین، برای بهبود این قابلیت آن‌ها می‌توان به‌طور هم‌زمان دیواره بیرونی‌شان را با استفاده از یون‌های با بار منفی عامل‌دار نمود.

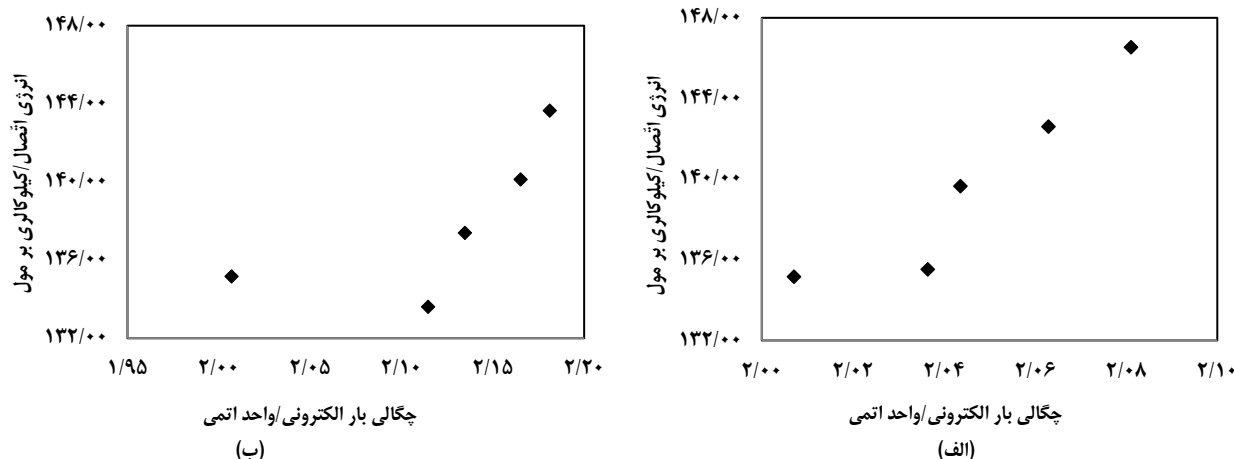
تحلیل مکان شناختی چگالی‌های بار الکترونی

تحلیل مکان شناختی چگالی‌های بار الکترونی با استفاده از تابع‌های موج به‌دست آمده در سطح M05-2X/6-31G(d) با روش AIM بر روی ساختارهای بهینه انجام شده است. تغییرهای انرژی اتصال بر حسب چگالی بار الکترونی مربوط به نقطه‌های بحرانی حلقه (PRCP) کمپلکس‌های سه تایی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش PRCP، انرژی‌های اتصال بطور نسبی افزایش می‌یابد. همچنین، شاخص عدم استقرار الکترونی پارا^۱ مربوط به حلقه‌ی مرکزی (حلقه‌ی A) و حلقه‌های مجاور آن (حلقه‌های B و C) در نانوساختارهای موجود در کمپلکس‌ها با استفاده از تابع‌های موج آورده شده در بالا ارزیابی شد و در جدول ۳ آورده شده است.

متمایز در هر کدام وجود دارد ($d_{H3-H3'}$ و $d_{H2-H2'}$ ، $d_{H1-H1'}$) که به ترتیب به‌صورت فاصله ۱، فاصله ۲ و فاصله ۳ در جدول ۱ نشان داده می‌شود. این فاصله‌ها در طی اسکن کامل نانوساختارها ثابت نگه داشته شده است. برای نشان دادن میزان انحنای هر نانوساختار نسبت به صفحه‌ی گرافن فاصله‌ی این هیدروژن‌ها در صفحه‌ی گرافن به فاصله‌ی که آن‌ها در نانوساختار دارند تقسیم شده است. عدد به‌دست آمده معیاری از انحنای نانوساختار است و برای یک نمونه‌ی یکسان از فاصله هیدروژن‌ها ($d_{H1-H1'}$) در تمام نانوساختارها در جدول ۱ داده شده است. کمپلکس‌های دوتایی که در نتیجه ی برهمکنش جداگانه یون‌های سدیم و فلورید با وجه‌های درونی و بیرونی نانوساختارها ایجاد می‌شود شامل چهار نوع است: ۱- B1 (یون فلورید در وجه بیرونی)، ۲- B2 (یون سدیم در وجه بیرونی)، ۳- B3 (یون فلورید در وجه درونی)، ۴- B4 (یون سدیم در وجه درونی). از سویی، کمپلکس‌های سه‌تایی که در نتیجه ی برهمکنش همزمان یون‌های سدیم و فلورید با وجه‌های نانوساختارها ایجاد می‌شود شامل دو نوع است: ۱- T1 (یون فلورید در وجه بیرونی / یون سدیم در وجه درونی)، ۲- T2 (یون سدیم در وجه بیرونی / یون فلورید در وجه درونی). در ستون اول جدول ۲، ساختارهای بر مبنای گرافن نشان داده شده که در ایجاد کمپلکس‌ها نقش دارند و در ستون‌های بعدی انرژی‌های اتصال کمپلکس‌های دوتایی (به ترتیب از شماره ۱ تا ۴) و سه‌تایی (به ترتیب با شماره ۵ و ۶) قرار داده شده است.

همان‌گونه که دیده می‌شود، برهمکنش جداگانه یون سدیم با وجه درونی نانوساختارها منجر به انرژی‌های اتصال بیش‌تری در مقایسه با

(۱) Para delocalization index (PDI)



شکل ۱ تغییرات انرژی اتصال کمپلکس‌های (الف) T1 و (ب) T2 بر حسب چگالی بار الکترونی در مرکز حلقه A

جدول ۳ شاخص‌های عدم استقرار الکترونی پارا (بر حسب واحد اتمی) و جایجایی شیمیایی مستقل از هسته (بر حسب ppm)

ساختار	^a PDI _A × 10 ²	^a PDI _{B,C} × 10 ²	^b PDI _A × 10 ²	^b PDI _{B,C} × 10 ²	^c NICS(1)	^d NICS(1)
گرافن	۳/۴۲۱	۳/۹۱۳	۳/۴۲۱	۳/۹۱۳	-۱۳/۰۲	-۱۳/۰۲
نانوساختار ۱	۳/۳۶۵	۳/۹۵۸	۳/۴۷۱	۴/۰۵۸	-۸/۶۸	-۱۶/۶۵
نانوساختار ۲	۳/۳۵۸	۴/۰۰۳	۳/۴۸۳	۴/۱۰۱	-۷/۵۲	-۱۷/۴۹
نانوساختار ۳	۳/۳۵۲	۴/۰۸۸	۳/۵۲۱	۴/۱۶۹	-۶/۱۱	-۱۸/۴۶
نانوساختار ۴	۳/۳۵۰	۴/۱۵۲	۳/۵۶۲	۴/۲۱۲	-۵/۰۲	-۱۹/۰۰

a و b به ترتیب مربوط به کمپلکس‌های T1 و T2 است. c و d به ترتیب به Δ_1 بالاتر و Δ_1 پایین‌تر از حلقه‌ی A نانوساختارها اشاره دارد.

مطالعه آروماتیسیته

برای ارزیابی آروماتیسیته‌ی حلقه‌ها از معیار NICS در Δ_1 بالاتر و Δ_1 پایین‌تر از مرکز حلقه‌ها استفاده شده است. همان‌گونه که در جدول ۳ دیده می‌شود، با افزایش D، آروماتیسیته در Δ_1 بالاتر و Δ_1 پایین‌تر از مرکز حلقه مرکزی نانوساختارها به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش آروماتیسیته انرژی اتصال کمپلکس‌های دوتایی B1 کاهش می‌یابد، در حالی که انرژی‌های اتصال کمپلکس‌های دوتایی B2، B3 و B4 افزایش می‌یابد. در واقع، با افزایش انحنای نانوساختارها عامل دار نمودن وجه بیرونی آن‌ها با یون‌های با بار منفی بهتر انجام می‌شود. همچنین، نانوساختار با D بزرگ‌تر قادر به ذخیره یون‌های با بار مثبت از طریق وجه درونی خود به میزان مطلوب‌تری است. بنابراین، با تغییر ویژگی آروماتیسیته حلقه‌های نانوساختارها از طریق تغییر دادن چگالی‌های ابر الکترونی دیواره‌ها می‌توان حلالیت آن‌ها را بهبود بخشید و نیز عملکرد آن‌ها را به عنوان باتری‌های یونی بهینه نمود. بنابراین، به دلیل این که از طریق برهمکنش‌های غیر کووالانسی گوناگون

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش PDI مربوط به حلقه‌ی A نانوساختارها، انرژی‌های اتصال کمپلکس‌های سه تایی T1 و T2 به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. این مطلب نشان می‌دهد که کاهش عدم استقرار الکترونی در حلقه‌ی A نانوساختارها برای برهمکنش یون فلورید با وجه بیرونی آن‌ها در کمپلکس‌های T1 مطلوب‌تر است. در مقابل، افزایش استقرار نیافتگی الکترونی در حلقه‌ی یاد شده برای برهمکنش یون سدیم با وجه بیرونی آن‌ها در کمپلکس‌های T2 دلخواه‌تر است. از سویی، با افزایش PDI مربوط به حلقه‌ی B و C نانوساختارها، انرژی‌های اتصال هر دو دسته کمپلکس‌های سه تایی ذکر شده افزایش می‌یابد. داده‌های مربوط به اثرات انتقال بار در کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که برهمکنش یون فلورید با نانوساختارها منجر به انتقال بار منفی بر روی آن‌ها می‌شود. در برابر، برهمکنش یون سدیم با نانوساختارها منجر به انتقال بار منفی بر روی یون سدیم و کاهش مقدار بار مثبت این یون آن می‌شود. بنابراین، جهت انتقال بار در کمپلکس‌های سه تایی T1 و T2 به صورت زیر است:

یون سدیم → نانوساختار → یون فلورید

به عنوان باتری‌های یون سدیم استفاده می‌شود، بهتر است برای بهبود این قابلیت آن‌ها بطور همزمان دیواره‌ی بیرونی‌شان را با استفاده از یون‌های با بار منفی عامل‌دار نمود. با تغییر ویژگی آروماتیسیته حلقه‌ها و چگالی‌های ابر الکترونی دیواره‌های نانوساختارها با برهمکنش‌های غیر کووالانسی می‌توان عملکرد آن‌ها را به عنوان باتری‌های یون سدیم که در مقایسه با باتری‌های یون لیتیم ارزان‌تر و قابل دسترس‌تر هستند، بهینه نمود.

قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه زابل صمیمانه تشکر می‌نمایند

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۹

با حلقه‌های موجود در دیواره‌ی نانوساختارها تغییر چندانی در ویژگی‌های ساختاری آن‌ها ایجاد نمی‌شود، می‌توان از این طریق چگالی‌های ابر الکترونی دیواره‌ها را تغییر داد که می‌تواند به ایفای نقش آن‌ها به عنوان باتری‌های یون سدیم کمک کند.

نتیجه گیری

برهمکنش جداگانه یون سدیم/ یون فلورید با وجه درونی/ وجه بیرونی نانوساختارها در کمپلکس‌های دوتایی منجر به انرژی‌های اتصال بیش‌تری در مقایسه با برهمکنش با وجه مقابل آن‌ها می‌شود. زمانی که در کمپلکس‌های سه تایی یون فلورید با وجه بیرونی و یون سدیم با وجه درونی نانوساختارها به‌طور هم‌زمان برهمکنش می‌دهند، انرژی‌های اتصال نسبت به حالتی که موقعیت یون‌ها تعویض می‌شود بیش‌تر است. نتیجه‌ها پیشنهاد می‌کند که زمانی که از چنین نانوساختارهایی

مراجع

- [1] Geim A. K., Graphene: Status and Prospects, *Science*, **324**: 1530–1534 (2009).
- [2] De Volder M. F. L., Tawfick S. H., Baughman R. H., Hart A.J., Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science*, **339**: 535–539 (2013).
- [3] Karousis N., Suarez-Martinez I., Ewels C.P., Tagmatarchis N., Structure, Properties, Functionalization, and Applications of Carbon Nanohorns, *Chemical Review.(CR)*, **116**: 4850–4883 (2016).
- [4] Liu J., Ohta S.I., Sonoda A., Yamada M., Yamamoto M., Nittab N., Muratab K., Tabataa Y., Preparation of PEG-Conjugated Fullerene Containing Gd³⁺ Ions for Photodynamic Therapy, *Journal of Control Release. (JCR)*, **117**: 104–110 (2007).
- [5] Prato M., Kostarelos K., Bianco A., Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery, *Accounts of Chemical Research.(ACR)*, **41**: 60–68 (2008).
- [6] Murakami T., Sawada H., Tamura G., Yudasaka M., Iijima S., Tsuchida K., Water-Dispersed Single-Wall Carbon Nanohorns as Drug Carriers for Local Cancer Chemotherapy, *Nanomedicine*, **3**: 453–463 (2008).
- [7] Langereis S., de Lussanet Q.G., van Genderen M.H.P., Backes W.H., Meijer E.W., Multivalent Contrast Agents Based on Gadolinium–Diethylenetriaminepentaacetic Acid-Terminated Poly(propylene imine) Dendrimers for Magnetic Resonance Imaging, *Macromolecule*, **37**: 3084–3091 (2004).
- [8] Gan Y., Sun L., Banhart F., One- and Two-Dimensional Diffusion of Metal Atoms in Graphene, *Small*, **4**: 587–591 (2008).

- [۹] اسلامی، بهنام؛ احسانی نمین، پروین؛ قاسمی، اسماعیل؛ عزیزی، حامد؛ کرابی، محمد؛ بررسی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان/نانو صفحه‌های گرافن اصلاح شده با تری اتیل آمین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۶: ۱۱۵ تا ۱۲۵ (۱۳۹۶).
- [10] Krashennnikov A.V., Lehtinen P.O., Foster A.S., Pyykkö P., Nieminen R.M., Embedding Transition-Metal Atoms in Graphene: Structure, Bonding, and Magnetism, *Physical Review Letters. (PRL)*, **102**: article no. 126807 (2009).
- [11] Abe S., Watari F., Takada T., Tachikawa H., A DFT and MD Study on the Interaction of Carbon Nano-Materials with Metal Ions, *Molecular Crystals and Liquid Crystals.(MCLC)*, **505**: 51–58 (2009).
- [12] Marquez, A., Molecular Dynamics Studies of Combined Carbon/Electrolyte/Lithium-Metal Oxide Interfaces, *Materials Chemistry and Physics. (MCP)*, **104**: 199–209 (2007).
- [13] Wang G.; Shen X.P.; Yao J., Park J., Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage in Lithium Ion Batteries, *Carbon. (C)*, **47**: 2049–2053 (2009).
- [14] Chan Y., Hill J.M., Modelling Interaction of Atoms and Ions with Graphene, *Micro & Nano Letters.(MNL)*, **5**: 247–250 (2010).
- [15] Mohammadzadeh L., Quaino P., Schmickler W., Interactions of Anions and Cations in Carbon Nanotubes, *Faraday Discuss.(FD)*, **193**: 415-426 (2016).
- [16] Pham T.A., Golam Mortuza S. M., Wood B.C., Lau E.Y., Ogitsu T., Buchsbaum S.F., Siwy Z.S., Fornasiero F., Schwegler E., Salt Solutions in Carbon Nanotubes: The Role of Cation- π Interactions, *Journal of Physical Chemistry C. (JPCC)*, **120**: 7332–7338 (2016).
- [17] Williams C.D.; Dix J., Troisi A., Carbone P., Effective Polarization in Pairwise Potentials at the Graphene–Electrolyte Interface, *Journal of Physical Chemistry Letters.(JPCL)*, **8**: 703–708 (2017).
- [18] Radovic I., Bilibic N., Miskovic Z.L., Interactions of Ions with Graphene, *Publications - Astronomical Observatory of Belgrade.(PAOB)*, **89**: 85-85 (2010).
- [19] Cai X., Lai L., Shen Z., Lin J., Graphene and Graphene-Based Composites as Li-Ion Battery Electrode Materials and Their Application in Full Cells, *Journal of Materials Chemistry A.(JMCA)*, **5**:15423-15446 (2017).
- [20] Lian P., Zhu X., Liang S., Li Z., Yang W., Wang H., Large Reversible Capacity of High Quality Graphene Sheets as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Electrochim. Acta.(EA)*, **55**: 3909–3914 (2010).
- [21] Wu Z.S., Ren W., Xu L., Cheng H. M., Doped Graphene Sheets as Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries, *ACS Nano. (ACSN)*, **5**: 5463–5471 (2011).
- [22] Hassoun J., Bonaccorso F., Agostini M., Angelucci M., Betti M.G., Cingolani R., Gemmi M., Mariani C., Panero S., Pellegrini V., Scrosati B., An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode, *Nano Letters.(NL)*, **14**: 4901–4906 (2014).
- [23] Wu S., Ge R., Lu M., Xu R., Zhang Z., Graphene-Based Nano-Materials for Lithium–Sulfur Battery and Sodium-Ion Battery, *Nano Energy.(NE)*, **15**: 379–405 (2015).

- [24] Cheng Q., Okamoto Y., Tamura N., Tsuji M., Maruyama S., Matsuo Y., Graphene-Like-Graphite as Fast-Chargeable and High-Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *Scientific Reports.(SR)*, **41598**: 14504-8 (2017).
- [25] Huang L., Cheng J., Li X., Wang B., Electrode Nanomaterials for Room Temperature Sodium-Ion Batteries: A Review, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.(JNN)*, **15**: 6295-6307 (2015).
- [26] Hwang J., Myung S., Sun Y., Sodium-Ion Batteries: Present and Future, *Chemical Society Reviews.(CSR)*, **46**: 3529-3614 (2017).
- [27] Nishi M., Ohkubo T., Yamasaki M., Takagia H., Kuroda Y., Surplus Adsorption of Bromide Ion into π -Conjugated Carbon Nanospaces Assisted by Proton Coadsorption, *Journal of Colloid and Interface Science.(JCIS)*, **508**: 415-418 (2017).
- [28] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian09 (Revision A.02), Gaussian, Inc., Wallingford CT. Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, Revision A.02(2009).
- [29] Wheeler S.E., Houk K.N., Substituent Effects in Cation/ π Interactions and Electrostatic Potentials above the Center of Substituted Benzenes are Due Primarily to through-Space Effects of the Substituents, *Journal of American Chemical Society. (JACS)*, **131**: 3126–3127 (2009).
- [30] Bader R.F.W., "Atoms in Molecules: A Quantum Theory", Oxford University Press, Oxford (1990).
- [31] Schleyer P.V.R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N.J.R.V.E., Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe, *Journal of American Chemical Society. (JACS)*, **118**: 6317-6318 (1996).
- [32] Chen Z., Wannere C.S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P.V.R., Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion, *Journal of Chemical Reviews. (JCR)*, **105**: 3842-3888 (2005).