

# بررسی محاسباتی کاهش کربن دی اکسید به وسیله مولکول هیدروژن بر روی صفحه گرافن دوپه شده با اتم‌های نیکل و نیتروژن

مهدی اسرافیلی\*، بهرام نژاد ابراهیمی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

**چکیده:** امروزه تغییرهای آب و هوایی به وجود آمده از انتشار گازهای گلخانه‌ای یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست محیطی بشر است. در این مطالعه، با استفاده از محاسبه‌های نظریه‌ی تابعیت چگالی، مکانیسم‌های محتمل کاهش کربن دی اکسید به وسیله مولکول هیدروژن بر روی بستر گرافنی دوپه شده با اتم‌های نیتروژن و نیکل مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که اتم نیکل می‌تواند به طور مؤثری با اتم‌های نیتروژن دوپه شده در بستر گرافنی برهمکنش دهد. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، فعالیت کاتالیزگری سطح یادشده به طور عمده از هیبریداسیون قوی بین اوربیتال سیگمای مولکول هیدروژن و اوربیتال‌های  $3-d$  اتم نیکل ناشی می‌شود. انرژی‌های فعال‌سازی به دست آمده نشان داد که در کاهش کربن دی اکسید با هیدروژن تشکیل حد واسط کربوکسیل نسبت به تشکیل فرمات بسیار مساعدتر است.

**واژه‌های کلیدی:** کاهش  $CO_2$ ؛ انرژی فعال‌سازی؛ دوپه کردن؛ نظریه‌ی تابعیت چگالی.

**KEYWORDS:** Reduction;  $CO_2$ ; Activation energy; Doping; Density functional theory.

## مقدمه

در جو زمین پتانسیل گرمایشی چشمگیری دارد. در نتیجه امروزه پژوهشگران، تلاش‌های زیادی را برای حذف و یا کاهش این گاز انجام داده‌اند. این مطالعه‌ها نشان می‌دهد که در کل سه روش کلی برای کاهش  $CO_2$  در جو زمین وجود دارد [۳-۵]: روش اول کاهش مستقیم تولید گاز  $CO_2$  است که این روش می‌تواند با محدود کردن استفاده از سوخت‌های فسیلی و جایگزین کردن آن‌ها با انرژی‌های پاک مانند هیدروژن امکان پذیر باشد. روش دوم ذخیره سازی گاز  $CO_2$  است که شامل جذب و ذخیره این گاز در لایه‌های زمین شناسی (آبخوان‌های شور عمیق، مخازن گاز و نفت و کربنات معدنی) و اقیانوس‌ها است که این روش نیز به دلیل خطرهای زیست‌محیطی، در دسترس نبودن مکان‌های ذخیره،

سیاره زمین به دلیل موقعیت آن نسبت به خورشید و اثر طبیعی گلخانه‌ای جو آن قابل سکونت است. در اثر تابش نور خورشید، بخشی از انرژی آن (طول موج‌های کوتاه) توسط زمین جذب شده و بقیه آن به فضا منعکس می‌شود. گازهای گلخانه‌ای این موج‌های کوتاه را به امواج بلند تبدیل کرده و باعث می‌شوند که این موج‌ها نتوانند از جو زمین خارج شوند. این فرایند به اثر گلخانه‌ای معروف است که موجب گرم شدن و تعادل آب و هوایی کره زمین می‌شود [۱]. در دهه‌های اخیر، استفاده از سوخت‌های فسیلی (زغال سنگ، نفت و گاز) برای تأمین انرژی در صنایع گوناگون موجب افزایش بیش از حد گازهای گلخانه‌ای در جو زمین شده است [۲]. کربن دی اکسید ( $CO_2$ ) یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای است که به دلیل غلظت بالای آن

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: esrafil@maragheh.ac.ir

انتظار بر آن است که بستر NiN<sub>3</sub>-Gr، که در آن اتم نیکل توسط سه اتم نیتروژن دوره شده است، فعالیت کاتالیستی بالایی در واکنش کاهش CO<sub>2</sub> با مولکول هیدروژن داشته باشد. به منظور یافتن مساعدترین مکانیزم، ساختارهای جذبی مربوط به مولکولهای هیدروژن و کربن دی اکسید مورد بررسی قرار می گیرد. نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش می‌تواند در توسعه کاتالیست‌های بدون فلزهای نجیب برای کاهش مولکول CO<sub>2</sub> در جو زمین بسیار مفید باشد.

### جزئیات محاسبه‌ها

همه‌ی محاسبه‌ها نظریه تابعیت چگالی با استفاده از برنامه محاسباتی Dmol<sup>3</sup> انجام گرفت [۲۲]. اثرهای همبستگی و تبادل به کمک تابعیت پردیو، برک و انزنهوف<sup>(۱)</sup> (PBE) در نظر گرفته شد [۲۳]. در همه‌ی محاسبه‌ها از مجموعه پایه عددی DNP<sup>(۲)</sup> که اثرهای قطبش پذیری را در نظر می‌گیرد، استفاده شد. در فرایند بهینه‌سازی ساختار، هیچ محدودیت تقارنی اعمال نشد. برای در نظر گرفتن برهمکنش‌های واندروالسی، در همه محاسبه‌ها از روش DFT + D استفاده شد [۲۴،۲۵].

گرافن خالص به صورت یک سوپرسل ۴ × ۴ × ۴ متشکل از ۳۲ اتم کربن در نظر گرفته شد. سطح NiN<sub>3</sub>-Gr به وسیله جایگزین کردن یک اتم نیکل با یک اتم کربن و به دنبال آن با جایگذاری سه اتم کربن مجاور آن با سه اتم نیتروژن به دست آمد (شکل ۱). فضای خالی این صفحه با تصویر مجازی آن به اندازه ۱۵ آنگستروم در نظر گرفته شد تا از اثر متقابل آن‌ها جلوگیری شود. منطقه بریلوین با استفاده از یک شبکه ۳ × ۳ × ۱ انجام گرفت. همه‌ی حالت‌های گذار به کمک روش Nudged Elastic Band (NEB) به دست آمد و ماهیت آن‌ها به وسیله محاسبه‌های فرکانس‌های IR تأیید شد.

انرژی جذب (E<sub>جذب</sub>) برای هر گونه جذب شده بر روی سطح NiN<sub>3</sub>-Gr به صورت زیر محاسبه شد:

$$E_{\text{جذب شونده}} = E_{\text{بستر}} - E_{\text{جذب شونده}} - E_{\text{بستر}} \quad (۱)$$

که در آن جذب شونده-بستر، E<sub>بستر</sub> و جذب شونده E به ترتیب نشان دهنده انرژی کل کمپلکس بستر/جذب شونده، بستر و جذب شونده می‌باشد. با این تعریف، مقدار منفی E<sub>جذب</sub> نشان دهنده گرمازا بودن فرایند جذب گونه مورد نظر می‌باشد. بارهای اتمی و مقدارهای انتقال بار نیز با استفاده از آنالیز هیرشفلد [۲۶] محاسبه شدند.

ظرفیت محدود و هزینه بالا بسیار محدود می‌باشد. راه سوم تبدیل CO<sub>2</sub> به یک ماده شیمیایی مفید و قابل استفاده مانند فرمیک اسید، متانول، متان و دی متیل کربنات است، که با توجه به ارزش اقتصادی و منبع‌های تجدیدپذیر کربنی بیش‌تر از دو روش اول مورد توجه قرار گرفته شده است.

گرافن به عنوان یک نانوساختار دو بعدی و تشکیل شده از اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp<sup>2</sup> برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط نووسلوف [۶] سنتز شد و به دلیل ویژگی‌های یگانه آن از جمله هدایت گرمایی و الکتریکی، مقاومت فیزیکی و نسبت سطح به حجم بسیار بالا تا به حال توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است [۷-۹]. به ویژه دوپه کردن گرافن به وسیله اتم‌های غیر کربنی مانند بور، فسفر، نیتروژن و یا اتم‌های فلزی یک روش مفید برای تغییر ویژگی‌های الکتریکی و تغییر فعالیت سطح آن می‌باشد [۱۰-۱۲]. از میان این اتم‌ها، دوپه کردن نیتروژن می‌تواند باعث تغییر چشمگیری در شکاف انرژی گرافن شده و همچنین به طور مؤثری ویژگی کاتالیزگری آن را بهبود ببخشد [۱۳]. از جمله موردهای کاربرد بستر گرافن دوپه شده با نیتروژن می‌توان به استفاده از این ماده به عنوان کاتالیست فعال در کاهش گاز اکسیژن [۱۴،۱۵]، الکتروکاتالیست برای کاهش CO<sub>2</sub> [۱۶]، جاذب اکسیدهای نیتروژن [۱۷] و غیره اشاره کرد.

در این مطالعه، مکانیسم کاهش CO<sub>2</sub> با مولکول هیدروژن بر روی گرافن دوپه شده با اتم‌های نیکل و نیتروژن (NiN<sub>3</sub>-Gr) بررسی می‌شود (شکل ۱). با استفاده از محاسبه‌های نظریه‌ی تابعیت چگالی (DFT)، پایداری، ساختار الکترونی و فعالیت کاتالیستی سطح یادشده به طور مفصل مورد مطالعه قرار می‌گیرد. دلیل اصلی انتخاب این سطح آن است که فلز نیکل یک فلز غیر نجیب بوده و در مقایسه با فلزهایی مانند پلاتین و طلا قیمت پایین‌تری دارد. *Xii* و همکاران در یک کار محاسباتی نشان دادند که گرافن دوپه شده با اتم نیکل می‌تواند به طور چشمگیری باعث کاهش انرژی فعال‌سازی در واکنش اکسایش مونوکسید کربن با مولکول O<sub>2</sub> شود [۱۸]. بر اساس نتیجه‌های محاسباتی پیشین [۱۹،۲۰]، نیتروژن‌های پیریدینی موجود در اطراف یک نقص کربنی در گرافن می‌توانند باعث افزایش واکنش پذیری اتم فلزی دوپه شده در این محل شوند. همچنین با افزایش تدریجی تعداد اتم‌های نیتروژن پیریدینی، انرژی تشکیل نقص کربنی کاهش یافته و در نتیجه احتمال وقوع چنین نقصی در گرافن بیش‌تر می‌شود [۲۱]. در نتیجه

(۱) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

(۲) Double-Numerical basis set with the Polarization function (DNP)

## نتیجه‌ها و بحث

### ارزیابی دقت روش محاسباتی و مجموعه پایه به کار رفته

برای ارزیابی دقت روش محاسباتی و مجموعه پایه به کار رفته در این پژوهش، نخست ساختار هندسی مولکول‌های  $H_2$  و  $CO_2$  بهینه‌سازی شد و طول‌ها و زاویه‌های پیوندی به دست آمده با داده‌های تجربی مقایسه شد. مقدار طول پیوند تعادلی H-H محاسبه شده در  $H_2$  با روش PBE و مجموعه پایه DNP برابر با  $0.75$  آنگستروم به دست آمد که در توافق عالی با مقدار تجربی مربوطه برای این مولکول می‌باشد ( $0.74$  آنگستروم) [۲۷]. همچنین فرکانس کششی مولکول  $H_2$  برابر با  $4293 \text{ cm}^{-1}$  محاسبه شد که به اندازه  $130 \text{ cm}^{-1}$  (۳٪) بزرگ‌تر از مقدار تجربی گزارش شده برای این مولکول در فاز گازی است [۲۸]. به عبارت دیگر، طول پیوند C-O و زاویه پیوندی O-C-O تعادلی محاسبه شده برای مولکول  $CO_2$  به ترتیب برابر با  $1.17$  آنگستروم و  $180$  درجه به دست آمد که بسیار نزدیک به داده‌های تجربی برای این مولکول در فاز گازی می‌باشند ( $1.16$  آنگستروم و  $180$  درجه) [۲۹]. این نتیجه‌ها به روشی نشان می‌دهند که سطح محاسباتی به کار رفته (PBE/DNP) در این پژوهش از دقت کافی برخوردار بوده و در نتیجه می‌تواند برای مطالعه محاسباتی جذب مولکول‌های  $H_2$  و  $CO_2$  بر روی بستر  $NiN_3-Gr$  و واکنش آن‌ها به کار گرفته شود.

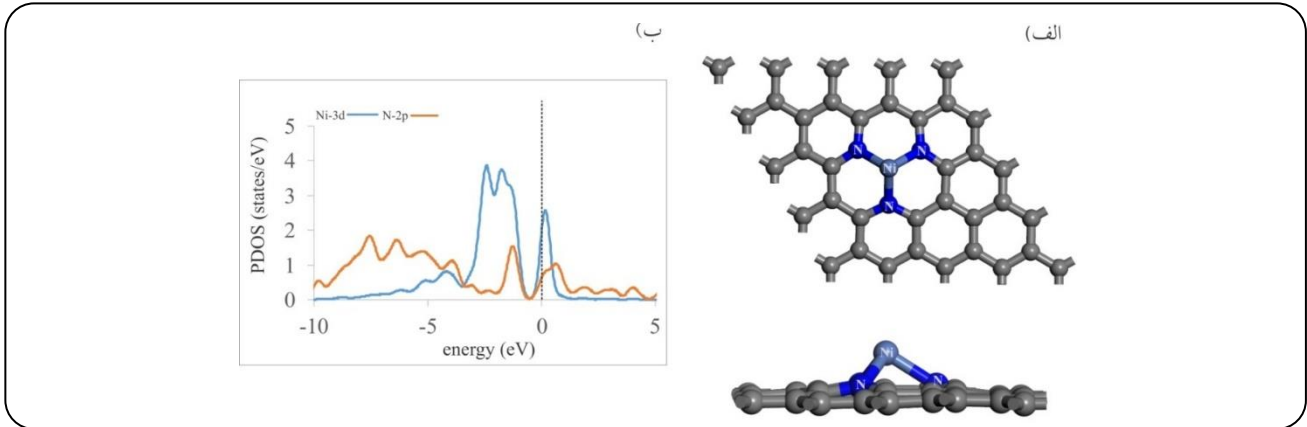
### ساختار هندسی و پایداری $NiN_3-Gr$

شکل ۱ ساختار بهینه‌سازی شده و نمودار چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) بستر  $NiN_3-Gr$  را نشان می‌دهد. مطالعه‌های پیشین [۱۹،۲۰] نشان داده است که جانمایی اتم‌های نیتروژن پیریدینی در گرافن می‌تواند منجر به کاهش شدید انرژی تشکیل یک نقص کربنی در این ماده شود. همچنین به دلیل حضور این اتم‌های نیتروژن، یون‌ها و اتم‌های فلزی می‌توانند به سادگی بر روی چنین مرکزهایی جذب شده و ساختارهای هیبریدی پایداری را تشکیل دهند. همان‌گونه که شکل ۱ - الف نشان می‌دهد اتم Ni در  $NiN_3-Gr$  سه پیوند کووالانسی با اتم‌های نیتروژن اطراف خود تشکیل می‌دهد. طول پیوند Ni-N تشکیل شده برابر با  $1.89$  آنگستروم و فاصله بین Ni و صفحه گرافن حدود  $1.27$  آنگستروم است. انرژی جذب اتم نیکل در  $NiN_3-Gr$  برابر با  $-4.41$  الکترون ولت محاسبه شده است که نشان می‌دهد که این اتم، برهمکنش بسیار محکمی با اتم‌های نیتروژن اطراف خود دارد. چنین برهمکنش قوی می‌تواند به طور کیفی با بررسی چگالی حالت‌های الکترونی  $NiN_3-Gr$

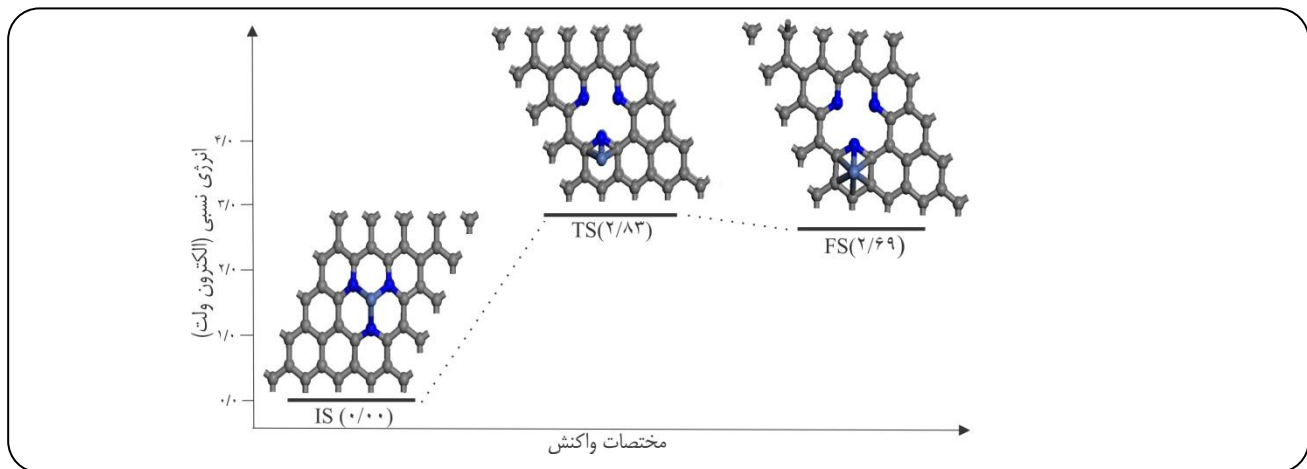
در نزدیکی سطح فرمی آن تأیید شود. همان‌گونه که شکل ۱ - ب نشان می‌دهد یک همپوشانی اوربیتالی قوی بین اوربیتال‌های Ni- $3d$  و  $N-2p$  در نزدیکی سطح فرمی وجود دارد که تشکیل پیوندهای کووالانسی Ni-N در  $NiN_3-Gr$  را تأیید می‌کند. یکی از شرایط مهم کاتالیست مورد استفاده در واکنش احیای  $CO_2$ ، پایداری گرمایی آن است. برای این منظور، نفوذ اتم نیکل به موقعیت‌های مجاور آن نیز در  $NiN_3-Gr$  مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ مختصات واکنش و نمودار انرژی مربوطه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، سد انرژی مورد نیاز برای نفوذ اتم Ni بر روی سایت مجاور به طور چشمگیری بالا است ( $2.83$  الکترون ولت). در ضمن، چنین واکنشی به اندازه  $2.69$  الکترون ولت گرماگیر است که نشان می‌دهد این فرایند از نظر ترمودینامیکی نیز بسیار نامطلوب است. این بدان معنی است که اتم Ni به صورت محکمی به اتم‌های نیتروژن در  $NiN_3-Gr$  متصل شده و در نتیجه نمی‌تواند حتی در دمای به نسبت بالا نیز از این سطح جدا شود. همچنین، انرژی اتصال اتم نیکل در  $NiN_3-Gr$  برابر با  $-5.60$  الکترون ولت محاسبه شده است که بسیار منفی‌تر از انرژی لازم برای جدا کردن یک اتم نیکل از خوشه اتمی آن ( $-4.44$  الکترون ولت) می‌باشد [۳۰]. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که اتم‌های نیکل نمی‌توانند بر روی این بستر تجمع یافته و تشکیل خوشه‌های فلزی دهند. در نتیجه،  $NiN_3-Gr$  می‌تواند به عنوان یک سطح پایدار در واکنش احیای  $CO_2$  به کار گرفته شود.

### جذب $H_2$ و $CO_2$ بر روی بستر $NiN_3-Gr$

حال، جذب مولکول‌های  $H_2$  و  $CO_2$  را بر روی سطح  $NiN_3-Gr$  در نظر گرفته می‌شود. شکل ۳، پایدارترین ساختار جذبی این مولکول‌ها همراه با نمودار PDOS مربوطه را نشان می‌دهد. انرژی جذبی محاسبه شده، انتقال بار خالص و بار اتم نیکل Ni این ساختارهای جذبی در جدول ۱ گزارش شده‌اند. با توجه به شکل ۳-الف دیده می‌شود که دلخواه‌ترین پیکربندی جذبی از لحاظ انرژی برای  $H_2$  به گونه‌ای است که در آن این مولکول به تقریب موازی بر روی بستر  $NiN_3-Gr$  جذب شده است. مولکول  $H_2$  جذب شده دو پیوند شیمیایی مساوی با اتم Ni با فاصله پیوندی  $1.56$  آنگستروم ایجاد می‌کند بر اساس آنالیز هیرشفلد، انتقال بار از  $H_2$  به سطح برابر با  $|e| 0.06$  است، که به طور عمده مربوط به هیبریداسیون اوربیتال سیگمای مولکول هیدروژن و اوربیتال  $3d$  اتم نیکل است.



شکل ۱- (الف) ساختار بهینه شده و (ب) نمودار چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) بستر NiN<sub>3</sub>-Gr.



شکل ۲- مختصات واکنش و انرژی نسبی نفوذ اتم نیکل در بستر NiN<sub>3</sub>-Gr

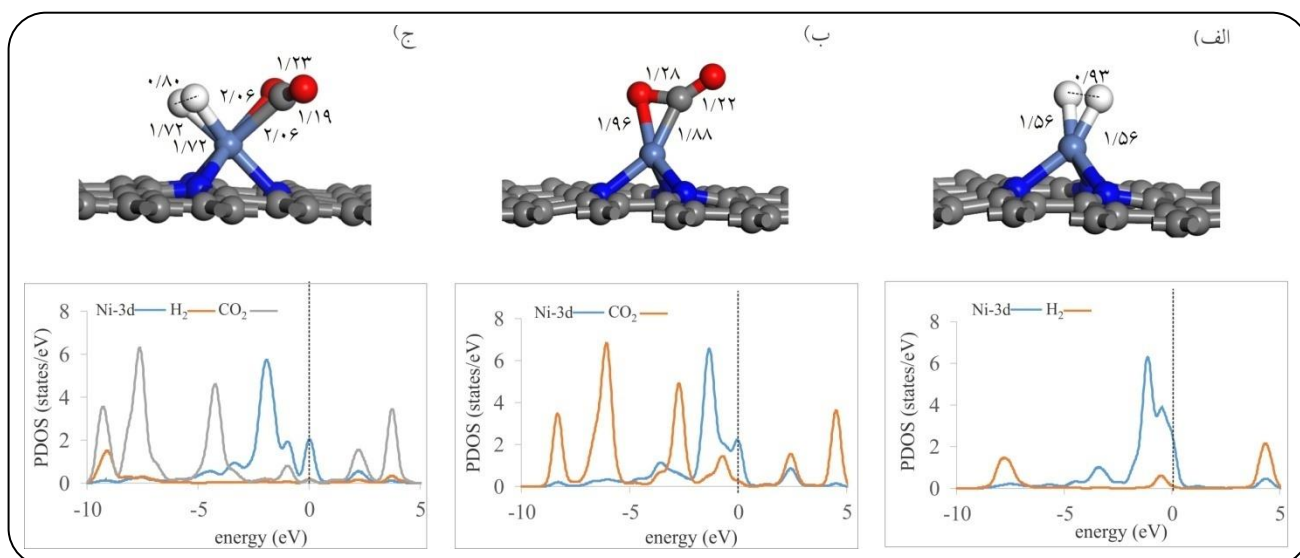
( $-0.105$  الکترون ولت) [۳۱] یا مس ( $-0.126$  الکترون ولت) [۳۲] است. براساس آنالیز PDOS، جذب  $H_2$  بر روی NiN<sub>3</sub>-Gr با یک هیبریداسیون قوی بین اوربیتال‌های ۳d اتم Ni و اوربیتال مولکولی  $\sigma$  در  $H_2$  در نزدیکی سطح فرمی همراه است. همچنین، در جذب  $H_2$  شدت پیک مربوط به حالت کوانتومی  $\sigma$  به دلیل انتقال الکترون از اتم‌های هیدروژن به اتم نیکل کم می‌شود. چشمگیر است که برهمکنش دهنده - گیرنده بین اوربیتال‌های پر Ni-3d و اوربیتال خالی  $\sigma^*$  مولکول هیدروژن منجر به افزایش در جمعیت الکترونی اوربیتال  $\sigma^*$  شده و در نتیجه یک حالت کوانتومی نوین در ناحیه حدود ۴ الکترون ولت بالاتر از تراز فرمی ظاهر می‌شود.

همان‌گونه که شکل ۳ - ب نشان می‌دهد، مولکول  $CO_2$  بر روی سطح اتم نیکل از طریق اتم‌های کربن و اکسیژن جذب شده و ساختاری خمیده همانند با ساختارهای گزارش شده بر روی سایر سطح‌ها [۳۳، ۳۴] پیدا می‌کند. برهمکنش بین مولکول  $CO_2$

در نتیجه فاصله پیوندی H-H در  $H_2$  از  $0.74$  آنگستروم در حالت گازی تا  $0.93$  آنگستروم در حالت جذب شده افزایش می‌یابد. افزون بر این، بار اتمی نیکل از  $|e| 0.21$  در NiN<sub>3</sub>-Gr به  $|e| 0.07$  در ساختار جذبی کاهش می‌یابد. بررسی نتیجه‌ها همچنین نشان می‌دهد که بار اتم‌های نیتروژن در اثر جذب مولکول هیدروژن به تقریب ثابت می‌ماند (برابر با  $|e| -0.08$ ). در نتیجه به نظر می‌رسد که کاهش بار اتمی نیکل مربوط به انتقال بار الکترونی از اتم‌های کربن اطراف نیتروژن به اتم Ni باشد. از طرف دیگر، جذب مولکول هیدروژن می‌تواند باعث قطبش و تغییر چگالی الکترونی بر روی اتم نیکل شده و این خود منجر به کاهش برهمکنش اوربیتالی بین اتم نیکل و اتم‌های نیتروژن مجاور آن و در نتیجه موجب کاهش بار مثبت نیکل می‌شود. توجه شود که انرژی جذبی  $H_2$  محاسبه شده ( $-0.176$  الکترون ولت) بسیار منفی‌تر نسبت به مقدارهای مربوط به جذب این مولکول بر روی گرافن دوپه شده با یک اتم پلاتین

جدول ۱- انرژی جذب، انتقال = بار خالص (از سطح به گونه جذب شده) و بار اتمی نیکل برای جذب مولکولهای H<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> بر روی سطح NiN<sub>3</sub>-Gr

گونه جذب شونده	انرژی جذب (الکترون ولت)	انتقال بار ( e )	بار اتم نیکل ( e )
H <sub>2</sub>	-۰٫۷۷	۰٫۰۶	۰٫۰۷
CO <sub>2</sub>	-۰٫۸۹	۰٫۲۳	۰٫۱۲
H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	-۰٫۸۹	۰٫۲۰	۰٫۰۸



شکل ۳- ساختار بهینه شده و نمودارهای PDOS مربوط به جذب مولکولهای (الف) هیدروژن، (ب) کربن دی اکسید و (ج) هیدروژن/کربن دی اکسید بر روی بستر NiN<sub>3</sub>-Gr.

واکنش تزیق شود، به احتمال زیاد هر دو این مولکولها بر روی اتم نیکل جذب می شوند. از این رو، ساختار جذبی همزمان مولکولهای H<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> بر روی NiN<sub>3</sub>-Gr نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳ - ج). همان گونه که دیده می شود، در پایدارترین پیکربندی جذبی به دست آمده، هر دو مولکول H<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> به اتم نیکل متصل هستند. انرژی جذب همزمان این مولکولها -۰٫۸۹ الکترون ولت است که کوچکتر از مجموع انرژی جذبی تک تک این مولکولها می باشد (-۱٫۶۶ الکترون ولت). این یافته می رساند که در جذب همزمان مولکولهای H<sub>2</sub> و O<sub>2</sub>، دافعه متقابل این مولکولها منجر به کاهش برهم کنش این مولکولها با اتم نیکل می شود. این نتیجه از آنالیز PDOS نیز آشکار است که در آن جذب همزمان مولکولهای H<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> اثر کاهشی بر روی برهم کنش اوربیتالی بین این مولکولها و سطح در مقایسه با پیکربندی جذبی این مولکولها در حالت تنها دارد.

و اتم نیکل، انرژی جذبی برابر با -۰٫۸۹ الکترون ولت دارد که نشان می دهد این مولکول به صورت شیمیایی بر روی اتم نیکل جذب شده است. همچنین، جذب CO<sub>2</sub> بر روی اتم نیکل با یک انتقال - بار به نسبت بزرگی (۰٫۲۳ |e|) از سطح به CO<sub>2</sub> همراه است. این الکترونها بیشتر بر روی اتمهای اکسیژن مولکول CO<sub>2</sub> تجمع یافته اند. همان گونه که نمودارهای PDOS نشان می دهند، یک هیبریداسیون اوربیتالی میان اوربیتالهای Ni-3d و CO<sub>2</sub>-π در نزدیکی سطح فرمی وجود دارد. به دلیل این برهم کنش، اوربیتال CO<sub>2</sub>-π به طور چشمگیری به سمت انرژیهای منفی تر کشیده شده و شدت آن نیز کاهش می یابد. از سوی دیگر، برهم کنش جذبی نیز بین اوربیتالهای 3d در اتم نیکل و اوربیتالهای خالی π\* مولکول CO<sub>2</sub> وجود دارد که نتیجه اشغال جزئی اوربیتال π\* و پایداری آن می باشد.

از آنجایی که انرژی جذب مولکولهای H<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> در NiN<sub>3</sub>-Gr به تقریب یکسان است، اگر مخلوط این مولکولها به عنوان گاز

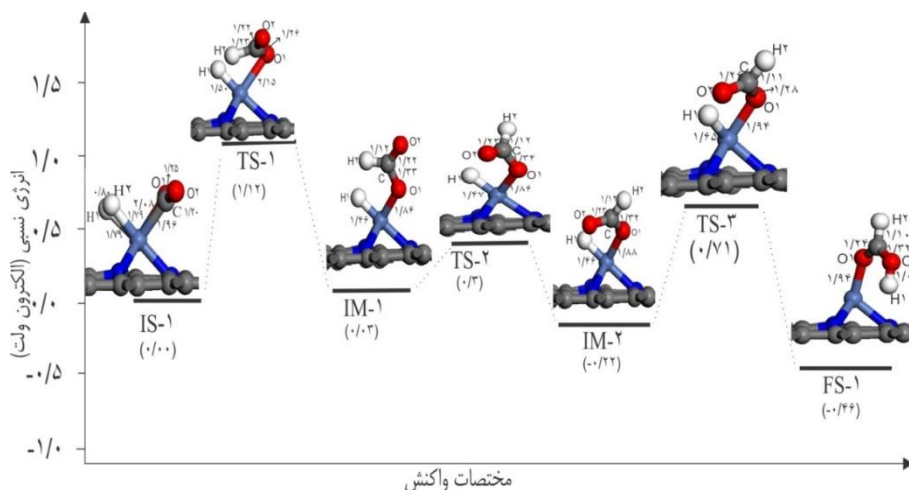
مکانیسم کاهش CO<sub>2</sub> بر روی بستر NiN<sub>3</sub>-Gr

حال مکانیسم کاهش کربن دی اکسید بر روی بستر NiN<sub>3</sub>-Gr مورد بررسی قرار می‌گیرد. یافته‌های پیشین نشان داده اند که به طور کلی دو مکانیسم برای کاهش کربن دی اکسید وجود دارد [۳۱-۳۴]: (الف) با تشکیل حد واسط فرمات و (ب) از طریق تشکیل حد واسط کربوکسیل. در این مطالعه هر دو این مسیرها به دقت مورد بررسی قرار گرفته شده اند. مختصات واکنش و انرژی نسبی ساختارهای درگیر در این مسیرها به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نمایش داده شده اند. همان‌گونه که شکل ۴ نشان می‌دهد، هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> از طریق مسیر الف با جذب همزمان مولکول‌های CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> بر روی اتم Ni شروع می‌شود. از این رو، این پیکربندی به عنوان حالت اولیه IS-۱ در نظر گرفته می‌شود. سپس، طول پیوند هیدروژن - هیدروژن در مولکول H<sub>2</sub> افزایش یافته و یکی از اتم‌های هیدروژن نزدیک به اتم کربن CO<sub>2</sub> شده و این منجر به تشکیل حالت گذار TS-۱ می‌شود. فاصله پیوندی بین اتم‌های نیکل و اتم کربن CO<sub>2</sub> در طی این فرایند به میزان چشمگیری از ۱۹۶/۱۹۶ آنگسترومدر IS-۱ تا ۲۱۵ آنگستروم در TS-۱ افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد این مولکول به اندازه کافی بر روی سطح فعال شده است. انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای رسیدن به TS-۱ برابر با ۱/۱۲ الکترون ولت می‌باشد که می‌رساند که این فرایند نمی‌تواند در دمای اتاق انجام پذیرد. با عبور از حالت گذار TS-۱، یک حدواسط فرمات (HCOO) بر روی نیکل به وجود می‌آید که تشکیل آن به اندازه جزیی گرماگیر است. بر اساس آنالیز هیرشفیلد، انتقال بار از بستر به حدواسط HCOO حدود |e| ۰/۲۳ است و گشتاور مغناطیسی کل سامانه به تقریب صفر است. در مرحله بعدی، گروه فرمات دور پیوند C-O<sub>1</sub> چرخش پیدا کرده و این باعث تشکیل حدواسط IM-۲ می‌شود. این نیاز به یک انرژی فعال‌سازی کوچک (۰/۲۷ الکترون ولت) دارد که می‌تواند به سادگی در دمای معمولی تأمین شود. همچنین این مرحله به میزان ۰/۲۵ الکترون ولت گرمازا است. در IM-۲ فاصله پیوندی بین اتم اکسیژن O<sub>1</sub> در HCOO و Ni برابر با ۱/۸۸ آنگستروم است و طول پیوند Ni-H برابر با ۱/۴۶ آنگستروم است. با عبور از یک سد انرژی به اندازه ۰/۹۳ الکترون ولت، اتم هیدروژن دوم به اتم اکسیژن HCOO متصل می‌شود و سرانجام مولکول فرمیک اسید بر روی بستر تشکیل می‌شود. انرژی جذب HCOOH روی NiN<sub>3</sub>-Gr در حدود -۰/۵۰ الکترون ولت است، بنابراین می‌تواند به سادگی از سطح جدا شود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که تشکیل حدواسط فرمات باید مرحله تعیین‌کننده سرعت برای تولید اسید فرمیک بر روی بستر NiN<sub>3</sub>-Gr باشد.

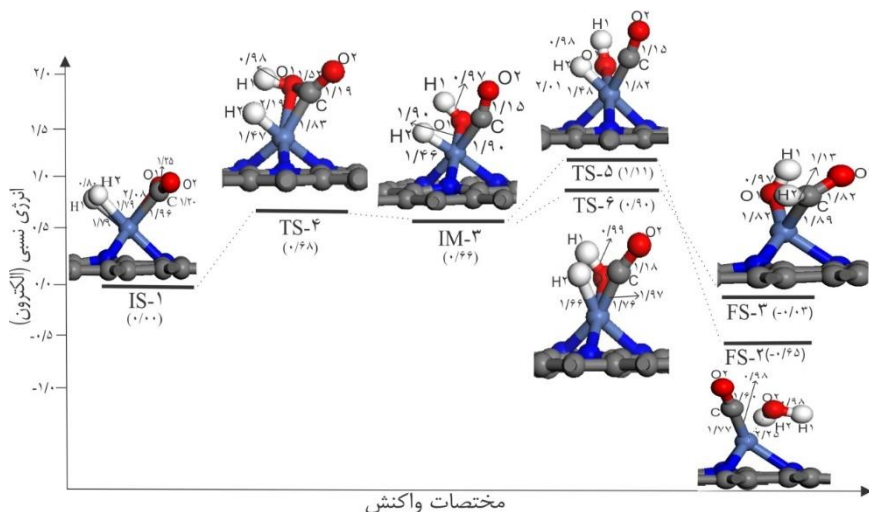
به‌عنوان یک واکنش رقابتی مهم، کاهش کربن دی اکسید با تشکیل حد واسط کربوکسیلی (مسیر ب) نیز مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ پیکربندی اتمی را همراه با انرژی نسبی در طول این مسیر واکنش نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، واکنش با جذب مولکول‌های CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> روی اتم نیکل شروع می‌شود و پس از آن، با افزایش طول پیوند C-O<sub>1</sub> و Ni-H<sub>2</sub> ادامه می‌یابد. با عبور از حالت گذار TS-۴، پیوند C-O<sub>1</sub> مولکول CO<sub>2</sub> شکسته شده و اتم H<sub>1</sub> به اتم O<sub>1</sub> متصل می‌شود. انرژی فعال‌سازی برای این مرحله برابر با ۰/۶۸ الکترون ولت است که در مقایسه با انرژی فعال‌سازی به دست آمده برای TS-۱ در مسیر الف بسیار کوچک‌تر است. در IM-۳، فاصله پیوندی بین CO و OH با اتم نیکل برابر با ۱/۹۰ آنگستروم محاسبه شده که نشان می‌دهد این اجزاء به شدت بر روی بستر جذب شده‌اند. در ادامه، واکنش به صورت پشت سر هم با دو مسیر به پایان می‌پذیرد که مسیر اول از IM-۳ تا FS-۲ شکستن با انرژی فعال‌سازی ۰/۴۵ الکترون ولت است که شامل شکستن پیوند Ni-H<sub>2</sub> و تشکیل پیوند O-H<sub>2</sub> می‌شود و سرانجام مولکول‌های CO و H<sub>2</sub>O بر روی بستر به دست می‌آیند. مسیر دوم از IM-۳ تا FS-۳ با انرژی فعال‌سازی ۰/۲۴ الکترون ولت است که شامل شکستن پیوند Ni-H و تشکیل C-H می‌شود و سرانجام گونه‌های HCO و OH بر روی بستر به دست می‌آیند.

## نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، محاسبات DFT برای بررسی مکانیسم‌های محتمل هیدروژناسیون مولکول CO<sub>2</sub> بر روی بستر NiN<sub>3</sub>-Gr انجام شد. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، NiN<sub>3</sub>-Gr فعالیت کاتالیستی چشمگیری برای هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> نشان می‌دهد که به طور عمده از فعال شدن مولکول H<sub>2</sub> بر روی بستر به علت هیبریداسیون قوی بین اوربیتال‌های H<sub>2</sub>-σ و اوربیتال‌های خالی 3d Ni- ناشی می‌شود. هیدروژناسیون مولکول CO<sub>2</sub> بر روی NiN<sub>3</sub>-Gr از طریق تشکیل حدواسط‌های فرمات (HCOO) و کربوکسیل (COOH) می‌تواند انجام پذیرد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که تشکیل حدواسط فرمات نیاز به یک انرژی فعال‌سازی به نسبت بالا (۱/۱۲ الکترون ولت) دارد و به‌عنوان مرحله تعیین‌کننده سرعت برای هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> محسوب می‌شود. در مرحله بعد، HCOO با اتم هیدروژن دوم برای تولید فرمیک اسید واکنش می‌دهد. برعکس، انرژی فعال‌سازی مسیر مربوط به تشکیل حدواسط کربوکسیل پایین است (۰/۶۸ الکترون ولت) و



شکل ۴- مکانیسم کاهش CO<sub>2</sub> از طریق مکانیسم الف (تشکیل حدواسط فرمات)



شکل ۵- مکانیسم کاهش CO<sub>2</sub> از طریق مکانیسم ب (تشکیل حدواسط کربوکسیل).

### قدردانی

نویسندگان مقاله از گروه فناوری و امور کامپیوتر دانشگاه مراغه به خاطر حمایت‌های سخت‌افزاری و نرم‌افزاری کامپیوتری کمال تشکر و قدردانی را دارند.

این فرایند می‌تواند در دمای اتاق انجام گیرد. در مرحله بعد نیز، فرایند با افزوده شدن هیدروژن دوم و تشکیل دو فرآورده با انرژی فعال‌سازی ۰٫۴۵ الکترون‌ولت برای FS-۲ و ۰٫۲۴ الکترون‌ولت برای FS-۳ به پایان می‌رسد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۳۰

### منابع

- [1] Lashof D.A., Ahuja D.R., *Relative Contributions of Greenhouse Gas Emissions to Global Warming*, *Nature*, **344**: 529–531 (1990).

- [2] Jain P.C., [Greenhouse Effect and Climate Change: Scientific Basis and Overview](#), *Renew. Energy*, **3**: 403-420 (1993).
- [3] Centi G., Quadrelli E.A., Perathoner S., [Catalysis for CO<sub>2</sub> Conversion: A Key Technology for Rapid Introduction of Renewable Energy in the Value Chain of Chemical Industries](#), *Energy Environ. Sci.*, **6**: 1711-1731 (2013).
- [4] Descamps C., Bouallou C., Kanniche M., [Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle \(IGCC\) Power Plant Including CO<sub>2</sub> Removal](#), *Energy*, **33**: 874-881 (2008).
- [5] Martavaltzi C.S., Lemonidou A.A., [Development of New CaO Based Sorbent Materials for CO<sub>2</sub> Removal at High Temperature](#), *Micropo. Mesopor. Mat.*, **110**: 119-127 (2008).
- [6] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A., [Two-Dimensional Gas Of Massless Dirac Fermions in Graphene](#), *Nature*, **438**: 197-200 (2004).
- [7] Geim A.K., Novoselov K.S., [The Rise of Graphene](#), *Nat. Mater.*, **6**: 183-191 (2007).
- [8] Sun Y., Wu Q., Shi G., [Graphene-Based New Energy Materials](#), *Energy Environ. Sci.*, **4**: 1113-1132 (2011).
- [۹] تارقلی، احسان؛ موسوی خوشدل، سید مرتضی؛ رحمانی فر، محمد صفی، [تأثیر نقص‌های ساختاری در گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی -COOH در کارایی ابرخازن پایه گرافنی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۵\(۳\): ۳۳ تا ۴۲ \(۱۳۹۵\)](#)
- [10] Marcella Poh G., Ling Ambrosi H., Zhao A., Sofer G., Šaněk Z., Khezri F., Webster B., Martin P., [Noble Metal \(Pd, Ru, Rh, Pt, Au, Ag\) Doped Graphene Hybrids for Electrocatalysis](#), *Nanoscale*, **4**: 5002-5008 (2012).
- [11] Low J., Yu J., Ho W., [Graphene-Based Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction to Solar Fuel](#), *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**: 4244-4251 (2015).
- [12] Esrafil M.D., Saeidi N., Nematollahi P., [Si-doped Graphene: A Promising Metal-Free Catalyst for Oxidation of SO<sub>2</sub>](#), *Chem. Phys. Lett.*, **649**: 37-43 (2016).
- [14] Shao Y., Zhang S., Engelhard M.H., Li G., Shao G., Wang Y., Liu J., Aksay I. A., Lin Y., [Nitrogen-Doped Graphene and Its Electrochemical Applications](#), *J. Mater. Chem.*, **20**: 7491 (2010).
- [14] Zhang L., Xia Z., [Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells](#), *J. Phys. Chem. C* **112**: 11170-11176 (2011).
- [۱۵] قنبرلو، حسنا؛ روشن ضمیر، سوسن؛ محمدجواد پرنیان، [مقایسه فعالیت کاتالیست‌های دوفلزی Fe-Co/NG و Fe-Co/MWCNT برای واکنش احیای اکسیژن در کاتد پیل‌های سوختی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۶\(۲\): ۱۵۱ تا ۱۶۲ \(۱۳۹۶\)](#).
- [16] Su P., Iwase K., Nakanishi S., Hashimoto K., Kamiya K., [Nickel- Nitrogen- Modified Graphene: an Efficient Electrocatalyst for the Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide](#), *Small*, **12**: 6083-6089 (2016).



- [17] Zhang X., Lu Z., Tang Y., Fu Z., Ma D., Yang Z., [A Density Function Theory Study on the NO Reduction on Nitrogen-Doped Graphene](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**: 20561 (2014).
- [18] Xu, X.-Y., Li, J., Xu H., Xu X., Zhao C., [DFT Investigation of Ni-doped Graphene: Catalytic Ability to CO Oxidation](#), *New J. Chem.* **40**: 9361-9369 (2016).
- [19] Liu X., Sui Y., Duan T., Meng C., Han Y., [Monodisperse Pt Atoms Anchored on N-doped Graphene As Efficient Catalysts for CO Oxidation: a First-Principles Investigation](#), *Catal. Sci. Technol.*, **5**: 1658-1667 (2015).
- [20] Zhang X., Lu Z., Yang Z., [Single Non-Noble-Metal Cobalt Atom Stabilized by Pyridinic Vacancy Graphene: An Efficient Catalyst for CO Oxidation](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **417**: 28-35 (2016).
- [21] Esrafil M. D., Asadollahi, S., [Exploring Different Reaction Mechanisms for Oxidation of CO over a Single Pd Atom Incorporated Nitrogen-Doped Graphene: A DFT Study](#), *Appl. Surf. Sci.*, **463**:526-534 (2019).
- [22] Delley B., [From Molecules to Solids with the DMol<sup>3</sup> Approach](#), *J. Chem. Phys.*, **113**: 7756-7764 (2000).
- [23] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., [Generalized Gradient Approximation Made Simple](#), *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
- [24] Grimme S., [Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections](#), *J. Comput. Chem.*, **25**: 1463-1473 (2004).
- [25] Grimme S., [Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction](#), *J. Comput. Chem.*, **27**: 1787-1799 (2006).
- [26] Hirshfeld F.L., [Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities](#), *Theor. Chim. Acta*, **44**: 129-138 (1977).
- [27] Huber K.P., Herzberg G., "Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Co. (1979).
- [28] Stoicheff B.P., [High-Resolution Raman Spectroscopy of Gases: IX. Spectra of H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub>](#), *Can. J. Phys.*, **35**: 730-741 (1957).
- [29] Herzberg G., "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules", Krieger Publishing Company (1966).
- [30] Leung T.C., Chan C.T., Harmon B.N. [Ground-State Properties of Fe, Co, Ni, and Their Monoxides: Results of the Generalized Gradient Approximation](#), *Phys. Rev. B*, **44**: 2923-2930 (1991).
- [31] Esrafil M.D., Sharifi F., Dinparast L., [Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Pt-and Ni-doped Graphene: A Comparative DFT Study](#), *J. Mol. Graphics Modell.*, **77**: 143-152 (2017).
- [32] Sirijaraensre J., Limtrakul J., [Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid over a Cu-Embedded Graphene: A DFT Study](#), *Appl. Surf. Sci.*, **364**: 241-248(2016).

- [33] Vesselli E., Rizzi M., De Rogatis L., Ding X., Baraldi A., Comelli G., Savio L., Vattuone L., Rocca M., Fornasiero P., [Hydrogen-Assisted Transformation of CO<sub>2</sub> on Nickel: The Role of Formate and Carbon Monoxide](#), *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**: 402-406 (2009).
- [34] Maihom T., Wannakao S., Boekfa B., Limtrakul J., [Production of Formic Acid via Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over a Copper-Alkoxide-Functionalized MOF: A Mechanistic Study](#), *J. Phys. Chem. C*, **117**: 17650-17658 (2013).