

## مقایسه اثر کاتالیستی فولرن، گرافن و نانولوله کربنی (5,0) بر واجذب هیدروژن در سدیم آلانیت به‌عنوان منبع ذخیره هیدروژن در پیل‌های سوختی

مرجان رفیعی

استادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۶، بازنگری: تیر ۱۳۹۶، پذیرش: شهریور ۱۳۹۶

**چکیده:** سدیم آلانیت ( $\text{NaAlH}_4$ ) یکی از هیدریدهای کمپلکس فلزی برای ذخیره هیدروژن در پیل‌های سوختی است که هیدروژن بالایی دارد اما به علت پیوندهای قوی در این ترکیب، واجذب هیدروژن در دماهای بالا اتفاق می‌افتد. ثابت جفت‌شدگی چارقتبی هسته برای هسته‌های چارقتبی معیاری از مقدار جفت‌شدن گرادیان میدان الکتریکی به‌دست آمده از بارهای الکتریکی و گشتاور چارقتبی الکتریکی هسته است. با توجه به اینکه وضعیت قرار گرفتن و موقعیت اتم در مولکول در مقدار ثابت جفت‌شدگی چارقتبی هسته‌ها نقش اساسی دارد، محاسبه ثابت جفت‌شدگی چارقتبی هسته‌های دارای گشتاور چارقتبی یک ابزار مفید برای تعیین دقیق ساختار مولکول‌هاست. شیمی محاسباتی از حدود نیم‌قرن پیش با کارهای نظری که بر روی مولکول‌های کوچک انجام‌شده بود شروع شد و سپس به سامانه‌های بزرگ و چندجزئی رسید. در این پژوهش با محاسبه ثابت‌های جفت‌شدگی چارقتبی هسته‌های هیدروژن، اثر کاتالیستی برخی نانوساختارهای کربنی در واجذب هیدروژن در ترکیب سدیم آلانیت با یکدیگر مقایسه شد. محاسبات در مجموعه پایه \*6-31G و روش HF با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 03 انجام شد. با مقایسه مقادیر محاسبه‌شده ثابت‌های جفت‌شدگی چارقتبی هسته‌های هیدروژن در ساختارهای مورد مطالعه مشاهده شد مقادیر گرادیان میدان الکتریکی و در نتیجه ثابت‌های جفت‌شدگی چارقتبی هسته‌های هیدروژن در سدیم آلانیت در حضور فولرن، کاهش یافته است که نشان می‌دهد چگالی بار روی هسته‌های هیدروژن کمتر شده است. به‌عبارت‌دیگر با کاهش چگالی بار روی هسته‌های هیدروژن، قدرت پیوند Al-H کاهش می‌یابد و انتظار می‌رود فرایند واجذب هیدروژن در شرایط آسان‌تر و دمای پایین‌تر انجام شود.

**واژه‌های کلیدی:** ذخیره هیدروژن، طیف‌سنجی NQR، ثابت جفت‌شدگی چارقتبی هسته، سدیم آلانیت

### مقدمه

بشر در آینده‌ای نه‌چندان دور عصر هیدروژن را تجربه خواهد کرد. هیدروژن به سبب وجودش در آب و ترکیبات آلی سومین انرژی فراوان بر روی زمین است و افزون بر فراوانی مزیت‌های بسیاری دارد. عدم انتشار آلاینده‌ها، برگشت‌پذیر بودن چرخه تولید آن و کاهش اثرات گلخانه‌ای که آن را از سایر گزینه‌های مطرح سوختی متمایز می‌کند، از ویژگی‌های مهم و موردتوجه سوخت

حدود ۸۵ درصد از انرژی‌های کل جهان با سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود. با توجه به افزایش جمعیت و نیاز رو به افزایش انرژی و با توجه به این که منابع سوخت‌های فسیلی رو به اتمام است و همچنین، با توجه به آلودگی سوخت‌های فسیلی پیش‌بینی می‌شود در آینده سوخت نهایی بشر هیدروژن باشد. به‌گونه‌ای که

افزایش می‌دهد [۸]. در این پژوهش، تلاش شده است اثر برخی نانوساختارهای کربنی به‌عنوان کاتالیست برای واجذب هیدروژن در سدیم آلانیت مطالعه شود. برای این منظور، مقدار چگالی بار اتم‌های هیدروژن در حضور فولرن، نانولوله‌های کربنی و گرافن محاسبه شد و بر این اساس قدرت پیوند Al-H و در نتیجه مقدار واجذب هیدروژن در حضور نانوساختارهای متفاوت با یکدیگر مقایسه شد.

چگالی بار اطراف هسته‌ها به مقدار قابل‌توجهی به ساختار مولکول بستگی دارد و تعیین چگالی بار اطراف هسته‌ها اطلاعات ساختاری زیادی را در مورد مولکول‌ها به ما خواهد داد.

#### برهم‌کنش چارقفی الکتریکی

هنگامی که یک هسته با (۱) I (برای مثال، هسته دوتریم) با توزیع غیرکروی بار الکتریکی احاطه شده باشد، بین گشتاور چارقفی هسته و گرادیان میدان الکتریکی برهم‌کنش الکترواستاتیکی ایجاد می‌شود و این برهم‌کنش اساس طیف‌سنجی رزونانس چارقفی هسته است [۹].

هر هسته با داشتن عدد کوانتومی اسپین بزرگ‌تر از ۱/۲ دارای شکل غیرکروی است. مقدار انحراف هسته از شکل کروی، گشتاور چارقفی الکتریکی هسته (Q) است که با معادله ۱ بیان می‌شود.

$$Q = \frac{1}{6} \int \rho(r)(3Z^2 - r^2)d\tau \quad (1)$$

گشتاور چارقفی الکتریکی هسته با گرادیان میدان الکتریکی<sup>۲</sup> برهم‌کنش دارد. مشتق دوم پتانسیل الکتریکی، گرادیان میدان الکتریکی است. هر شکل فیزیکی معنادار در مرتبه دوم، با یک مجموعه از محورهای مختصات اورتوگونال قابل تعریف است و می‌توان EFG را برحسب آن‌ها توصیف کرد (معادله ۲).

$$V_i = \partial^2 V / \partial i^2 \quad (i = x, y, z) \quad (2)$$

انرژی برهم‌کنش بین گشتاور چارقفی هسته و گرادیان میدان الکتریکی از معادله ۳ به‌دست می‌آید.

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j=x,y,z} V_{ij} Q_{ij} \quad (3)$$

هیدروژن است. در آینده پیل‌های سوختی و هیدروژن می‌توانند نقش محوری و کنترل‌کننده‌ای در کاهش آلودگی شهرها داشته باشند. موانعی برای جایگزینی سوخت‌های کربنی با سوخت‌های هیدروژنی وجود دارد که برخی موارد آن عبارت‌اند از: قیمت بالای تولید و حمل هیدروژن، نبود منبع مناسب ذخیره هیدروژن در سامانه‌های نقلیه و ثابت و همچنین، قیمت بالای پیل‌های سوختی هیدروژنی [۱]. از متداول‌ترین روش‌های ذخیره هیدروژن می‌توان به روش‌های متراکم‌سازی و مایع‌کردن اشاره کرد که برای پیل‌های سوختی در وسایل نقلیه کارایی ندارند.

یکی دیگر از روش‌های ذخیره هیدروژن، جذب هیدروژن از طریق تشکیل پیوندهای شیمیایی کووالانسی، یونی یا فلزی با عناصر گوناگون و تشکیل هیدریدهای شیمیایی، هیدریدهای فلزی و هیدریدهای کمپلکس فلزی است. هیدریدهای کمپلکس فلزی سبک، یک روش ذخیره مناسب است که هیدروژن در مقادیر زیاد در شرایطی نزدیک به شرایط محیط و سامانه‌ای سبک و کم‌حجم ذخیره می‌شود. درحالی‌که هیدروژن مایع و هیدروژن فشرده (به‌صورت گاز) نمی‌توانند این شرایط را فراهم آورند [۲].

آلانیت‌ها جزء هیدریدهای کمپلکس فلزی هستند که به‌آسانی به‌صورت تجاری و با از روش‌های سنتزی در دسترس هستند [۳]. سدیم آلانیت هیدروژن بالایی دارد (۷/۴wt% هیدروژن) و دمای تجزیه آن در حدود ۵۲۳ K است [۴]. سدیم آلانیت در فشار جو دارای ساختار  $\alpha$ -NaAlH<sub>4</sub> است. ساختار  $\alpha$ -سدیم آلانیت، سامانه بلوری تتراگونال دارد [۵]. سدیم آلانیت یک نمک معدنی با یون‌های مثبت و منفی است که بین یون‌های مثبت فلز قلیایی سدیم و آنیون منفی آلانیت آن پیوند یونی برقرار است و در آنیون کمپلکس، هیدروژن با پیوندهای کووالانسی به اتم‌های مرکزی (Al) متصل شده است. به‌دلیل پیوندهای قوی در این ترکیب، واکنش واجذب هیدروژن در سه مرحله و در دماهای بالا اتفاق می‌افتد [۶ تا ۷]. برای حل این مشکل پژوهش‌های بسیاری انجام شده است. برای مثال، استفاده از کاتالیست‌هایی مانند Ti مقدار و سرعت جذب واجذب هیدروژن را در شرایط برگشت‌پذیر

1. Nuclear quadrupole resonance (NQR)

2. Electric field gradient (EFG)

تعیین قدرت پیوندی Al-H است که از این طریق می‌توان ساختاری که توانایی واجذب هیدروژن در شرایط آسان‌تری را ایجاد کند، تعیین کرد.

### بخش تجربی

روش‌های از آغاز<sup>۲</sup>، از روش‌های تمام مکانیک کوانتومی<sup>۳</sup> هستند که درستی محاسبات در آن‌ها بسیار بالاست. این روش‌ها به اصطلاح روش‌های کامل<sup>۴</sup> نیز هستند، زیرا تمام برهم‌کنش‌ها در آن‌ها در نظر گرفته می‌شود. این روش‌ها بسیار وقت‌گیر هستند و به‌طور منظم و مشخص قابلیت بهبود دارند. در این روش‌ها، به‌هیچ‌وجه از داده‌های تجربی استفاده نمی‌شود [۱۳].

در این پژوهش، از روش هارتری-فاک (HF) که نخستین روش محاسباتی از آغاز است، استفاده شده است. در روش هارتری-فاک، یک مسئله چند الکترونی از طریق نوعی متوسط‌گیری از دافعه الکترون-الکترون به یک مسئله تک الکترون تبدیل می‌شود. این روش از مهم‌ترین و ساده‌ترین روش‌ها برای تعیین ساختار الکترونی مولکول‌هاست که در آن، اثر متقابل الکترون‌ها بر یکدیگر در نظر گرفته نمی‌شود و در واقع ارتباط وضعیت و حرکت الکترون‌ها با یکدیگر معلوم نیست. بنابراین، با چشم‌پوشی از دافعه‌های بین الکترونی، تابع موج مرتبه صفر مساوی با حاصل‌ضرب توابع فضایی تک الکترونی می‌شود. این پژوهش بر اساس محاسبات مکانیک کوانتوم و با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 03 [۱۴] انجام شد.

گرادینان میدان الکتریکی یک هسته چارقطبی از معادله ۴ تعیین می‌شود [۱۱].

$$eq = V_{zz} = -e \int \psi^* \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) \psi dt + \sum_i Z_i e \left( \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{R_i^3} \right) \quad (4)$$

جمله اول در عبارت فوق سهم الکترون‌های اتم چارقطبی در گرادینان میدان الکتریکی را محاسبه می‌کند که به فاصله  $r$  از هسته قرار دارند. با توجه به اینکه  $r \gg R$  در مخرج کسر قرار دارد

$V_{ij}$  و  $Q_{ij}$  تنسور گرادینان میدان الکتریکی و تنسور گشتاور چارقطبی الکتریکی هسته است [۱۰ تا ۱۱].

در طیف‌سنجی NQR مسأله مهم این است که گشتاور چارقطبی الکتریکی هسته‌ی غیرکروی کمتر تحت تأثیر میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد. همین ویژگی باعث به‌وجودآمدن تفاوت‌هایی بین گشتاور دوقطبی مغناطیسی و گشتاور چارقطبی الکتریکی می‌شود. گشتاور دوقطبی مغناطیسی با میدان مغناطیسی خارجی برهم‌کنش قوی دارد. اما گشتاور چارقطبی الکتریکی با گرادینان میدان الکتریکی برهم‌کنش دارد [۱۲]. با توجه به این که گرادینان میدان الکتریکی در محل هسته‌ها به‌طور عمده در نتیجه یک میدان داخلی است و این میدان داخلی با الکترون‌ها به‌ویژه الکترون‌های نزدیک به هسته ایجاد می‌شود، مقدار گرادینان میدان الکتریکی اطراف هسته چارقطبی به ساختار موضعی ترکیب، بستگی زیادی دارد. برهم‌کنش میان گرادینان میدان الکتریکی در محل هسته‌های چارقطبی و گشتاور چارقطبی به جهت‌گیری اسپین هسته وابسته است. اکثر جزئیات کار در بررسی برهم‌کنش‌های چارقطبی، مربوط به شناختن جملاتی در هامیلتونی است که آن جملات سهم جهت‌گیری‌های اسپین هسته را بیان می‌کنند. ثابت جفت‌شدگی چارقطبی هسته برای هسته‌های چارقطبی، جفت‌شدن میدان الکتریکی به‌وجودآمده از بارهای الکتریکی به‌ویژه الکترون‌های داخلی و گشتاور چارقطبی الکتریکی هسته را توصیف می‌کند.

شیمی محاسباتی از حدود نیم‌قرن پیش با کارهای نظری که بر روی مولکول‌های کوچک انجام شده بود شروع شد و سپس به سامانه‌های بزرگ و چندجزئی رسید. در حال حاضر، با توجه به قدرت و انعطاف‌پذیری بسیار زیاد رایانه‌ها، اصول اساسی مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتوم، به‌صورتی به‌کاربرده می‌شود که مسائل مربوط به سامانه‌های مولکولی پیچیده، ساختار و عملکرد آن‌ها قابل‌بررسی و تحلیل باشد.

عامل‌های محاسبه‌شده برای جفت‌شدن چارقطبی هسته‌های هیدروژن در سدیم آلانیت، معیار بسیار دقیق و حساسی برای

1. Nuclear quadrupole coupling constant (NQCC) 2. Ab initio

3. Full quantum mechanical method 4. Complete method

محاسبه ثابت جفت‌شدگی چارقطبی هسته

ثابت جفت‌شدگی چارقطبی هسته‌ها ( $\chi$ ) با استفاده از گرادیان میدان الکتریکی ( $q_{zz}$ ) محاسبه شد (معادله ۵).

$$\chi = e^2 Q q_{zz} / h \quad (5)$$

گشتاور چارقطبی الکتریکی ( $Q$ ) معیاری از مقدار انحراف هسته از تقارن کروی است و  $e$  بار الکترون و  $h$  ثابت پلانک است. عناصر قطری تنسور EFG از چگونگی توزیع بار در مولکول به دست آمده‌اند. بنابراین، مقادیر  $\chi$  که با استفاده از همین عناصر قطری به دست می‌آیند حساسیت بسیار بالایی به چگالی بار الکتریکی دارد و به وسیله آن‌ها ترکیب اتم‌ها در پیوندهای شیمیایی و به طرز فوق‌العاده‌ای چگونگی پیکربندی مولکول‌ها و ساختار گروه‌ها در ترکیب‌های شیمیایی مشخص می‌شود. به عبارت دیگر، با توجه به این‌که وضعیت قرار گرفتن و موقعیت اتم در مولکول در مقدار ثابت جفت‌شدگی چارقطبی هسته‌ها نقش اساسی دارد بنابراین، محاسبه ثابت جفت‌شدگی چارقطبی هسته‌های چارقطبی یک ابزار قدرتمند و مفید برای تعیین دقیق ساختار مولکول‌هاست و ثابت‌های جفت‌شدگی چارقطبی مربوط به یک هسته، در مولکول‌های متفاوت به علت یکسان نبودن گرادیان میدان الکتریکی مقادیر متفاوتی دارند.

### نتیجه‌ها و بحث

ایده‌آل‌ترین حالت برای ذخیره هیدروژن این است که آن را در مقادیر زیاد در شرایطی نزدیک به شرایط محیط و سامانه‌ای سبک و کم‌حجم ذخیره کنیم. در حالی که نه هیدروژن مایع و نه هیدروژن فشرده (به صورت گاز) نمی‌توانند این شرایط را فراهم آورند. لذا استفاده از هیدریدهای شیمیایی سبک‌وزن و برگشت‌پذیر یک روش ایده‌آل و مطابق با ویژگی‌های موردنظر است. نمونه‌ای از هیدرید شیمیایی عبارت‌اند از: هیدریدهای کمپلکس آلومینیم با یک فلز قلیایی یا قلیایی خاکی. این ترکیبات در ساختار مولکولی خود دارای هیدروژن بوده و طی چندین مرحله هیدروژن آزاد می‌کنند. در این پژوهش، ترکیب  $\text{NaAlH}_4$  مطالعه شده است و اثر برخی نانوساختارهای کربنی به عنوان کاتالیست برای وا جذب

الکترون‌های لایه‌های بیرونی تأثیر کمتری در EFG دارند. برای مثال، اوربیتال‌های  $d$  تأثیر کمتری نسبت به اوربیتال‌های  $p$  دارند. جمله دوم سهم توزیع بار روی اتم‌های مجاور هسته چارقطبی (که به فاصله  $R_i$  از آن قرار گرفته‌اند) در EFG است. بر اساس معادله فوق گرادیان میدان الکتریکی ناشی از توزیع بار اتم‌های مجاور (که مانند بار نقطه‌ای عمل می‌کنند) نیز با  $R^3$  نسبت عکس دارد و بنابراین، اتم‌های نزدیک‌تر به هسته چارقطبی در EFG مؤثرترند و با افزایش فاصله تأثیر اتم‌ها روی EFG کمتر می‌شود و از فاصله چند پیوند به بعد در عمل تأثیر اتم‌های مجاور قابل چشم‌پوشی است.

با توجه به نکات مورد اشاره در این پژوهش، اندازه خوشه‌های در نظر گرفته شده به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که با صرف زمان مناسب بتوان به نتیجه‌های کیفی مطلوبی رسید به طوری که در نظر گرفتن نانوساختارهای با تعداد اتم‌های بیشتر فقط زمان محاسبات را طولانی‌تر می‌کند بدون آنکه تأثیر چندانی روی مقادیر EFG و NQCC اتم‌های مورد مطالعه داشته باشد.

تمام ساختارها بدون هیچ محدودیتی بهینه شدند (شکل‌های ۲ تا ۴). نتیجه‌های بهینه‌سازی ترکیبات نشان داد مولکول  $\text{NaAlH}_4$  از سمت سدیم به نانوساختارهای کربنی نزدیک می‌شود و فاصله سدیم تا نانوساختارهای کربنی بین ۲٫۳ تا ۲٫۴ آنگستروم مشاهده شد. در صورتی که فاصله‌های  $\text{Na}$  با  $\text{Al}$  و  $\text{Al}$  با  $\text{H}$  تفاوت چندانی با  $\text{NaAlH}_4$  به تنهایی نداشت. از ساختارهای بهینه به عنوان ورودی‌های محاسبات عامل‌های چارقطبی هسته‌ها استفاده شد. با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 03 اجزاء تنسور گرادیان میدان الکتریکی (EFG) و سپس ثابت جفت‌شدگی چارقطبی اتم‌های هیدروژن، ( ${}^2\text{H-NQCC}$ ) تعیین شد. برای این منظور از گشتاور چارقطبی الکتریکی هسته هیدروژن ( $Q({}^2\text{H}) = 2.86 \text{ mb}$ ) استفاده شد [۱۵]. لازم به ذکر است، چون پیوند فقط وابسته به الکترون‌هاست، می‌توان به جای اتم‌های هیدروژن دوتریم فرض کرد و چگالی بار روی اتم‌های هیدروژن را تعیین کرد [۱۶].

است. بزرگ‌تر بودن مقدار عددی ثابت جفت‌شدگی چارقطبی هسته هیدروژن  ${}^2\text{H-NQCC}$  نشان‌دهنده چگالی بار بیشتر روی هیدروژن و انتقال بار بیشتر از Al به H است. به عبارت دیگر هرچه  ${}^2\text{H-NQCC}$  بزرگ‌تر باشد، پیوند Al-H قوی‌تر است. محاسبات انجام شده و مقادیر  ${}^2\text{H-NQCC}$  محاسبه شده برای سه ترکیب فوق با مقدار این عامل در  $\text{NaAlH}_4$  خالص مقایسه شده است. نتیجه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ عامل‌های محاسبه شده ثابت‌های جفت‌شدگی چارقطبی و  $q_{zz}$  های هسته‌های هیدروژن سدیم آلانیت در حضور نانو ساختارهای متفاوت

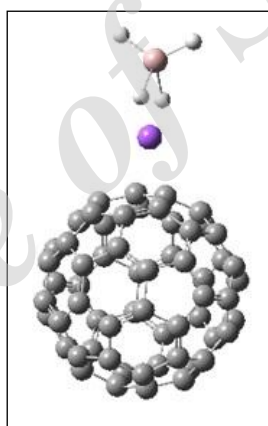
ساختارهای بررسی شده	${}^2\text{H-NQCC}(\text{KHz})^*$			
	H1	H2	H3	H4
NaAlH <sub>4</sub> -fullerene	۷۶٫۹۶	۷۶٫۸۹	۲۶٫۲۶	۳۷٫۱۵
NaAlH <sub>4</sub> -graphen sheet	۷۸٫۲۴	۷۹٫۳۹	۵۴٫۸۴	۵۵٫۹۷
نانولوله کربنی (۵,۰)	۷۸٫۰۴	۷۸٫۰۴	۵۴٫۷۴	۵۴٫۹۱
NaAlH <sub>4</sub>	۷۷٫۸۷	۷۷٫۸۶	۵۳٫۷۴	۵۳٫۷۴

\* H2 و H4 اتم‌های هیدروژن دورتر به نانو ساختار و H3 و H4 اتم‌های هیدروژنی هستند که در خوشه بهینه شده در فاصله نزدیک‌تری نسبت به نانو ساختار قرار دارند.

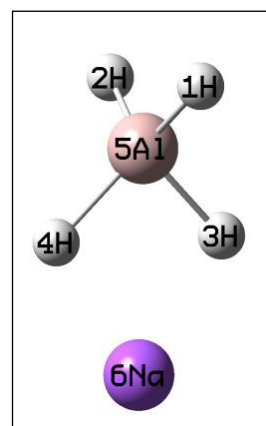
با مقایسه اعداد جدول فوق به این نتیجه می‌رسیم که ثابت‌های جفت‌شدگی چارقطبی هسته‌های هیدروژن سدیم آلانیت در حضور فولرن کمتر از  $\text{NaAlH}_4$  به صورت تکی است. به عبارت دیگر چگالی بار روی هیدروژن‌های سدیم آلانیت در حضور فولرن کمتر شده است. در صورتی که گرافن و نانولوله کربنی (۵,۰) باعث افزایش چگالی بار روی اتم‌های هیدروژن در سدیم آلانیت و در نتیجه بیشتر شدن مقدار ثابت‌های جفت‌شدگی چارقطبی هسته‌های هیدروژن شده‌اند.

معادله ۵ نشان می‌دهد ثابت جفت‌شدگی چارقطبی هسته و گرادیان میدان الکتریکی رابطه مستقیم باهم دارند. هرچه چگالی بار اطراف هسته‌های چارقطبی بیشتر شود مؤلفه Z گرادیان میدان الکتریکی ( $q_{zz}$ ) بیشتر می‌شود و در نتیجه ثابت جفت‌شدگی چارقطبی  $\chi$  بیشتر خواهد شد و برعکس کمتر شدن چگالی بار اطراف هسته باعث کاهش  $q_{zz}$  و به دنبال آن کاهش  $\chi$  می‌شود. به عبارت دیگر مقادیر گرادیان میدان الکتریکی و  ${}^2\text{H-NQCC}$

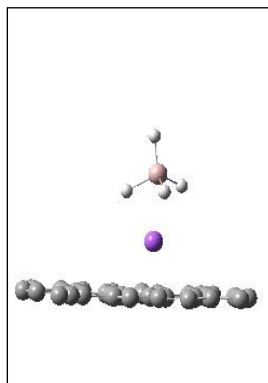
هیدروژن در این ترکیب بررسی شده است. به عبارت دیگر مقدار انتقال بار از Al به H و قدرت پیوند Al-H در مولکول  $\text{NaAlH}_4$  در حضور ترکیبات متفاوت نانو کربنی با یکدیگر مقایسه شده است. بدین منظور با به دست آوردن عامل‌های NQR در ساختارهای مذکور (شکل‌های ۲، ۳ و ۴)، قدرت پیوند هیدروژن در آنیون کمپلکس و توزیع چگالی الکترون در نانو ساختارها بررسی شد.  $\text{NaAlH}_4$  یک ترکیب یونی شامل کاتیون‌های  $\text{Na}^+$  و آنیون‌های  $(\text{AlH}_4)^-$  است. در آنیون آلانیت، بار Al در حدود  $+3$  و بار H نزدیک به  $-1$  است. با این توضیحات، برای برقراری پیوند بین Al و H، انتقال بار از Al به H باید انجام شود. به عبارت دیگر بالا بودن چگالی بار روی اتم‌های هیدروژن نشانه پیوند قوی‌تر Al-H



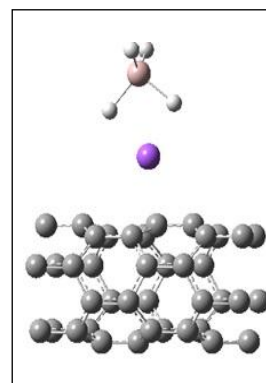
شکل ۲ ساختار تعادلی  $\text{NaAlH}_4$ -fullerene



شکل ۱ ساختار تعادلی  $\text{NaAlH}_4$



شکل ۴ ساختار تعادلی  $\text{NaAlH}_4$ -graphen sheet



شکل ۳ ساختار تعادلی نانولوله کربنی زیگزاکی  $\text{NaAlH}_4(5,0)$

شده که نشان دهنده پیوند قوی تر Al-H است و برعکس. کاهش  $^2\text{H-NQCC}$  در حضور فولرن نشان دهنده کاهش چگالی بار منفی بر هسته‌های هیدروژن در این ساختار است و قدرت و قطبیت پیوند کووالانسی Al-H کاهش یافته است. در نتیجه انرژی کمتری برای شکستن پیوند نیاز داریم که پیش‌بینی می‌شود شرایط واجذب هیدروژن در دمای پایین‌تر و شرایط آسان‌تر اتفاق بیفتد.

معیاری از توزیع بار الکتریکی در محل هسته‌های هیدروژن است.

### نتیجه‌گیری

در آنیون آلانیت، بار Al در حدود  $+3$  و بار H نزدیک به  $-1$  است. با این توضیحات، هر چه انتقال بار از Al به H بیشتر باشد چگالی بار هیدروژن و ثابت جفت‌شدگی چارقطبی هیدروژن بیشتر

### مراجع

- [1] Serrano, E.; Rus, G.; G.Martí'nez, J.; Renew. Sustainable Energy Rev. 13, 2373–2384, 2009.
- [2] Aschlapbach, L.; Züttel, A.; Nature 414, 353-358, 2001.
- [3] Orimo, Sh. i.; Nakamori, Y.; Eliseo, J. R.; Züttel, A.; Jensen, C. M.; Chem. Rev. 107, 4111-4132, 2007.
- [4] Song, Y.; Phys. Chem. 15, 14524-14547, 2013.
- [5] Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Fjellvåg, H; Kjekshus, A.; Phys. Lett. 82, 14-20, 2003.
- [6] Li, L.; Xu, Ch.; Chen, Ch.; Wang, Y.; Jiao, L.; Yuan, H.; Int. J. Hydrogen Energy 38(21) 8798-8812, 2013.
- [7] Jain, I. P.; Jain, P.; Jain, A.; J. Alloys Compd. 503(2), 303-339, 2010.
- [8] Cento, C.; Gislou, P.; Bilgili, M.; Masci, A.; Zheng, Q.; Prosinì, P.P.; J. Alloys Compd. 437, 360–366, 2007.
- [9] Graybeal, J. D.; “Molecular Spectroscopy” McGraw\_Hill, Singapore, 10, 1988.
- [10] Slichter, C. P.; “Principles of Magnetic Resonance”, Springer, New York, 10, 1992.
- [11] Lucken, E. A. C. “Nuclear Quadrupole Coupling Constant” Academic Press, London, 1969.
- [12] Cohen, M. H.; Reif, F.; Solid State Phys., 5, 321-438, 1957.
- [13] Leach, A. R.; “Molecular Modeling Principles and Applications” Longman, Singapore; 3, 1997.
- [14] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E. Jr.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; GAUSSIAN 03, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA; 2003.
- [15] Pyykko, P.; Mol. Phys. 99, 1617-1629, 2001.
- [16] Rafiee, M. A.; J. Comput. Theor. Nanosci. 9, 2021-2026, 2012.

## Comparison of some carbon nanostructures catalytic effects on hydrogen desorption in sodium alanate as a source of hydrogen storage in fuel cells

M. Rafiee\*

Assistant Prof., Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Received: May 2017, Revised: July 2017, Accepted: September 2017

**Abstract:** Quadrupolar parameters of nuclei can be used as a tool to understand the electronic structure of the compounds. Sodium alanate ( $\text{NaAlH}_4$ ) is a potential hydrogen storage material due to its outstanding hydrogen capacity; however, its high thermodynamic stability is unfavorable for dehydrogenation processes. Carbon nanostructures as catalyst can reversibly store hydrogen. Understanding the bonding nature of Al and H is essential for improving its dehydrogenation performance. In this work, the charge density distribution of  $\text{NaAlH}_4$  was studied in the presence of some carbon nanostructures. For this purpose, using calculated NQCCs of hydrogen atoms, the electronic structure of pure  $\text{NaAlH}_4$  with  $\text{NaAlH}_4$  in the presence of some carbon nanostructures were compared. The results show that fullerene- $\text{NaAlH}_4$  composite demonstrates better catalytic properties with very small  $^2\text{H}$ -NQCC. Therefore, hydrogens in the mentioned composite have weaker bond with Al. In other words, easier condition for dehydrogenation in fullerene- $\text{NaAlH}_4$  is expected. The electric field gradient (EFG) at the site of quadrupolar nuclei was calculated to obtain NQCC parameters using Gaussian 03 at HF/6-31G\* level of theory.

**Keywords:** Hydrogen Storage, Nuclear quadrupole resonance (NQR), Nuclear quadrupole coupling constant (NQCC), Sodium alanate