

## مطالعه تئوری اثر تکنیک آسیاب کردن بر ذخیره هیدروژن در بوروهیدریدهای فلزات قلیایی

مرجان رفیعی\*

۱- استادیار، شیمی فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران  
\* تهران، ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، [rafiee.marjan@gmail.com](mailto:rafiee.marjan@gmail.com)

### چکیده

بوروهیدریدهای فلزات قلیایی از جمله هیدریدهای فلزی کمپلکس برای ذخیره هیدروژن در پیل‌های سوختی هستند که محتوای هیدروژن بالایی دارند. اما پیوندهای قوی در این ترکیبات موجب واجد هیدروژن در دماهای بالاست. ثابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌ها، معیاری از جفت‌شدن میدان الکتریکی حاصل از الکترون‌ها به خصوص الکترون‌های داخلی و ممان چهارقطبی الکتریکی هسته است. با محاسبه پارامترهای چهارقطبی هسته‌ها، می‌توان اطلاعات مفیدی از دانسیته بار اتمها و چگونگی توزیع بار در ملکول‌ها به دست آورد. در این تحقیق با محاسبه پارامترهای چهارقطبی هسته‌های بور در بوروهیدریدهای فلزات قلیایی  $MBH_4$  (M=Li, Na, K, Rb) مشاهده شد که اتم بور در تمام ترکیبات دانسیته بار تقریباً یکسانی دارد. در ادامه با محاسبه پارامترهای چهارقطبی هسته‌های بور در برخی بوروهیدریدهای آسیاب شده با کلرید روی، اثر تکنیک آسیاب کردن، BM، با  $ZnCl_2$  بررسی شد و مشاهده شد حضور اتمهای Zn در شبکه کریستالی  $LiBH_4$  و  $NaBH_4$  و تشکیل ترکیبات  $LiZn_2(BH_4)_5$  و  $NaZn_2(BH_4)_5$  و  $NaZn(BH_4)_3$  باعث کاهش قابل ملاحظه ثوابت کوپلاژ چهارقطبی هسته بور شده است. به عبارت دیگر حضور Zn باعث کاهش پایداری ترمودینامیکی ترکیب شده و دمای واجد هیدروژن کمتر می‌شود. محاسبات با استفاده از نرم افزار Gaussian03 و روش  $B3LYP/6-311G^*$  روی ساختارهای کریستالی ترکیبات انجام شد.

کلیدواژه‌گان: ذخیره هیدروژن، بور، بوروهیدریدهای فلزات قلیایی، ثابت کوپلاژ چهارقطبی هسته

## A Theoretical Study of The Effect of Ball Milling Technique on Hydrogen Storage of Alkali Borohydrides

Marjan Rafiee<sup>1\*</sup>

1-Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran  
\* PO BOX 19395-3697, Tehran, Iran, [rafiee.marjan@gmail.com](mailto:rafiee.marjan@gmail.com)

### Abstract

The ground-state crystal structures of the alkali borohydrides  $MBH_4$  (M= Li, Na, K, Rb) have been established from first principle calculations by comparison of boron charge densities. Alkali borohydrides are potential hydrogen storage material because of their high capacity of  $H_2$ . However, their high thermodynamic stability is unfavorable for dehydrogenation processes. Understanding the bonding nature of M-B is essential for predicting their dehydrogenation mechanism and then improving their dehydrogenation performance. Quadrupolar parameters of nuclei can be used as a tool to understand the electronic structure of compounds. In this work the charge density distribution in  $MBH_4$  (M= Li, Na, K, Rb) was compared. Thus using calculated Nuclear Quadrupole Coupling Constants (NQCC) of  $^{11}B$  nuclei, their electronic structure was studied. The results show that  $^{11}B$ -NQCCs of borohydrides is a criterion of their thermodynamically stability and ball milled alkali metal zinc borohydrides demonstrates better catalytic properties with small  $^{11}B$ -NQCC. Therefore, boron atoms in the studied mixed metal borohydrides have weaker bond with metal and easier condition for dehydrogenation in mixed metal borohydrides are seen. The electric field gradient (EFG) of quadrupolar nuclei were calculated to obtain NQCC parameters. All calculations performed using Gaussian 03 at  $B3LYP/6-311G^*$ .

**Keywords:** hydrogen storage, Boron, Borohydrides, Charge density, NQCC

## ۱- مقدمه

با افزایش قیمت سوخت و آلودگی هوا ناشی از سوختهای فسیلی، یافتن جایگزین‌هایی مناسب برای سوختهای فسیلی ضروری است. از جمله جایگزین‌های مناسب برای سوختهای فسیلی می‌توان به هیدروژن اشاره کرد که برای موتورهای ساکن و متحرک در خودروهای پیل سوختی و خودروهایی که موتور احتراق داخلی دارند، مناسب است [۱-۳]. هیدروژن سوختی سازگار با محیط زیست است و باعث کاهش وابستگی کشورهای بدون منابع طبیعی به سوختهای فسیلی از جمله نفت می‌شود. از مزیت‌های توسعه، تولید و مصرف انرژی هیدروژن، صرفه‌جویی در مصرف منابع انرژی فسیلی و بهره‌برداری از این منابع با راندمان بالاتر، همچنین کمک به ایجاد و توسعه بازارهای منابع گاز طبیعی می‌باشد. کشور ایران به علت داشتن بزرگترین ذخایر گاز طبیعی در جهان و وجود زیر ساخت توزیع گاز طبیعی، پتانسیل تولید و توزیع گاز هیدروژن جهت استفاده در صنعت حمل و نقل و تولید برق را دارد.

برخی خصوصیات هیدروژن به عنوان سوخت عبارتند از:

آلاینده‌گی بسیار کم، برگشت‌پذیر بودن چرخه تولید آن و کاهش اثرات گلخانه‌ای

گسترش اقتصادی هیدروژن در گرو ذخیره‌سازی آن است. هیدروژن را به شیوه‌های مختلفی می‌توان ذخیره نمود. از جمله روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

گاز فشرده شده، مایع سرد شده، سوخت جامد به صورت ترکیب شیمیایی یا فیزیکی با مواد مانند هیدریدهای فلزی، هیدریدهای فلزی کمپلکس و مواد کربنی

یکی از روش‌های مناسب برای ذخیره هیدروژن، ذخیره سازی در شرایطی نزدیک به شرایط محیط و سیستمی سبک و کم حجم است. هیدروژن مایع و هیدروژن فشرده به صورت گاز این ویژگی را ندارند. بنابراین استفاده از هیدریدهای سبک‌وزن و برگشت‌پذیر یک روش ایده‌آل و مطابق با خصوصیات موردنظر می‌باشد. در هیدریدها جذب هیدروژن از طریق تشکیل پیوند شیمیایی کووالانسی، یونی یا فلزی با عناصر و تشکیل هیدریدهای شیمیایی، هیدریدهای فلزی، هیدریدهای فلزی کمپلکس می‌باشد. تشکیل هیدرید یک واکنش گرمازا می‌باشد، لذا برای استحصال هیدروژن از هیدرید فلز، سیستم باید گرما دریافت کند [۴].

استفاده از هیدریدهای شیمیایی و فلزی در تأمین هیدروژن مورد نیاز زیر دریایی‌های مجهز به پیل سوختی بسیار موثر است.

هیدریدهای فلزی کمپلکس شامل یک کاتیون فلزی ( $M^{n+}$ ) و یک آنیون هیدریدی ( $-AlH_4$ ,  $BH_4$ ,  $NH_2$ ) می‌باشند. از معروفترین هیدریدهای فلزی کمپلکس می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

آلانیته‌ها: هیدریدهای کمپلکس آلومینیوم با یک فلز قلیایی یا قلیایی خاکی

بوروهیدریدها: هیدریدهای کمپلکس بور با یک فلز قلیایی یا قلیایی خاکی

و آمیدها: ترکیب فلز با آمید

به دلیل پیوندهای قوی در هیدریدهای فلزی کمپلکس، واکنش آزادسازی هیدروژن در دماهای بالا اتفاق می‌افتد. به دلیل دانسیته جذب بالای هیدروژن در هیدریدهای فلزی کمپلکس، در صورت کاهش دمای عملیاتی، می‌توان از این سیستم‌ها در کاربردهای هیدروژن به صورت onboard استفاده کرد. برای حل این مشکل تحقیقات بسیاری انجام شده است. به عنوان مثال استفاده از کاتالیزورهایی مانند Ti میزان و سرعت جذب/وا جذب هیدروژن را در شرایط برگشت پذیر افزایش می‌دهد [۵]. راه حل دیگر که جدیداً بسیار مورد توجه است استفاده از تکنیک فشار بالا و یافتن ساختارهای پایدار مواد در فشار بالا است [۶]. تکنیک فشار بالا (در حد گیگا پاسکال) با ایجاد بعضی تغییرات ساختاری در پیوند اتم مرکزی با هیدروژن، می‌تواند دمای وا جذب هیدروژن را کاهش دهد.

علاوه بر روش‌های مذکور آماده سازی هیدریدها از طریق روش‌های مکانیکی مختلف نظیر آسیاب کردن<sup>۱</sup> و هسته- پوسته<sup>۲</sup> نیز جهت بهبود وا جذب هیدروژن مطرح است. بوروهیدریدها جزء هیدریدهای فلزی کمپلکس هستند که در شرایط مناسب می‌توانند ذخیره هیدروژن برگشت پذیر خوبی داشته باشند. در این تحقیق سعی می‌شود با بررسی ساختار الکترونی این ترکیبات اطلاعات ساختاری مفیدی جهت وا جذب هیدروژن در شرایط مناسبتر ارائه شود. استفاده از اصول طیف‌سنجی رزنانس چهارقطبی هسته<sup>۳</sup> ابزار مناسبی برای دستیابی به این منظور است. پارامترهای چهارقطبی هسته‌ها اطلاعات مفیدی از دانسیته بار و چگونگی توزیع بار در ملکول ارائه می‌دهند [۷].

در طیف‌سنجی NQR مساله مهم این است که ممان چهارقطبی الکتریکی هسته‌ی غیرکروی کمتر تحت تاثیر میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد. همین نکته تفاوت بین طیف‌سنجی NMR و طیف‌سنجی NQR را بیان می‌کند. ممان دوقطبی مغناطیسی با میدان مغناطیسی خارجی برهمکنش قوی دارد. اما ممان چهارقطبی الکتریکی با گرادیان میدان الکتریکی در محل هسته‌ها عمدتاً در نتیجه یک میدان داخلی است و این میدان داخلی توسط الکترون‌ها به خصوص الکترون‌های نزدیک به هسته ایجاد می‌شود، مقدار گرادیان میدان الکتریکی اطراف هسته چهارقطبی به ساختار موضعی ترکیب بستگی زیادی دارد و تعیین گرادیان میدان الکتریکی و متعاقب آن ثوابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌ها می‌تواند معیار دقیقی از دانسیته بار هسته‌های چهارقطبی باشد.

شیمی محاسباتی از حدود نیم قرن پیش با کارهای نظری که بر روی مولکول‌های کوچک انجام شده بود شروع شد و سپس به سیستم‌های بزرگ و چندجزئی رسید. در حال حاضر، با توجه به قدرت و انعطاف‌پذیری بسیار زیاد رایانه‌ها، اصول اساسی مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتوم، به صورتی به کار برده می‌شود که مسائل مربوط به

<sup>۱</sup> Ball Milling; BM

<sup>۲</sup> core-shell

<sup>۳</sup> Nuclear Quadrupole Resonance; NQR



جمله اول در معادله (۲) سهم الکترون‌های اتم چهارقطبی در گرادیان میدان الکتریکی را محاسبه می‌کند که به فاصله  $r$  از هسته قرار دارند. با توجه به اینکه  $r^3$  در مخرج کسر قرار دارد الکترون‌های لایه‌های بیرونی تأثیر کمتری در EFG دارند به عنوان مثال اربیتال‌های  $d$  تأثیر کمتری نسبت به اربیتال‌های  $p$  دارند.

جمله دوم سهم توزیع بار روی اتم‌های مجاور هسته چهارقطبی (که به فاصله  $R_i$  از آن قرار گرفته‌اند) در EFG است. بر اساس معادله (۲) 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 چهارقطبی در EFG موثرترند و با افزایش فاصله تأثیر اتم‌ها روی EFG کمتر می‌شود و از فاصله چند پیوند به بعد عملاً تأثیر اتم‌های مجاور قابل چشم پوشی می‌باشد.

### ۳- روش محاسباتی

روش‌های از اساس جزو روش‌های تمام کوانتومی<sup>۷</sup> می‌باشند که صحت محاسبات در آنها بسیار بالاست. اصطلاحاً به این روش‌ها روش‌های کامل<sup>۸</sup> نیز می‌گویند، زیرا تمام برهمکنش‌ها در آنها در نظر گرفته می‌شود. این روش‌ها بسیار وقت‌گیر هستند و به طور منظم و مشخص قابلیت بهبود دارند. در این روش‌ها، به هیچ وجه از داده‌های تجربی استفاده نمی‌شود [۱۲].

این تحقیق بر اساس محاسبات مکانیک کوانتوم و با استفاده از نرم افزار Gaussian 03 [۱۳] انجام شد.

در مکانیک کوانتومی که در واقع چهارچوب شیمی محاسباتی است، رفتار ذرات بسیار ریز مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در فیزیک هر سیستمی که از بیش از یک ذره تشکیل شده باشد، سیستم بس‌ذره ای نامیده می‌شود. معادله موج سیستم‌های بس ذره‌ای بسیار پیچیده است و از اینرو تقریباً هرگز امکان محاسبه صریح تابع موج وجود ندارد و برای حل مسائل باید به تقریب زدن روی آورد. در این تحقیق از روش تابع چگالی الکترونی (DFT) استفاده شده است. در روش DFT، به جای تابع موج، در کلیه محاسبات، تابع چگالی الکترونیهای سیستم چند الکترونی به عنوان متغیر اساسی به کار گرفته می‌شود. از مزیت‌های مهم تابع چگالی الکترونی این است که الکترون‌ها را به صورت ابر الکترونی در نظر می‌گیرد و بنابراین فقط تابعی از سه مختصه فضایی است. در صورتی که روش‌های هارتری فاک (HF)، تابع موج برای یک سیستم  $n$  ذره‌ای، تابعی از  $4n$  مختصه است (سه مختصه فضایی و یک مختصه اسپینی برای هر ذره)

تابع B3LYP از جمله تابع‌های هیبریدی است که انرژی تبادل-همبستگی را با استفاده از عبارات محاسبه شده بر اساس تئوری HF.

سیستم‌های مولکولی پیچیده، ساختار و عملکرد آنها قابل بررسی و تحلیل باشد.

محاسبه پارامترهای کوپلاژ چهارقطبی هسته‌های بور در بوروهیدریدهای مورد مطالعه، معیار بسیار دقیق و حساسی برای تعیین قدرت پیوندی بور-فلز (M-B) است که از این طریق می‌توان شرایطی که پایداری ترمودینامیکی ترکیبات را کمتر کند و شرایط واجذب آسانتر هیدروژن را ایجاد کند تعیین نمود.

باتوجه به این که وضعیت قرار گرفتن و موقعیت اتم در مولکول در مقدار ثابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌ها نقش اساسی دارد بنابراین محاسبه ثابت کوپلاژ چهار قطبی هسته‌های چهارقطبی یک ابزار قدرتمند و مفید جهت تعیین دقیق ساختار مولکول‌ها می‌باشد و ثابت‌های کوپلاژ چهارقطبی مربوط به یک هسته، در مولکول‌های مختلف به علت یکسان نبودن گرادیان میدان الکتریکی مقادیر متفاوتی دارند.

### ۲- اصول طیف سنجی رزنانس چهارقطبی هسته (NQR)

هنگامی که یک هسته با عدد کوانتومی اسپین هسته بزرگتر از  $1/2$  ( $I \geq 1$ )، توسط توزیع غیرکروی از بار الکتریکی احاطه شده باشد، بین هسته

چهارقطبی با گرادیان میدان الکتریکی بارهای اطراف برهمکنش الکترواستاتیکی ایجاد می‌شود و این برهمکنش اساس طیف‌سنجی NQR می‌باشد [۹].

عدم تقارن در میدان الکتریکی توسط گرادیان میدان الکتریکی<sup>۴</sup> بیان می‌شود و انحراف هسته از تقارن کروی توسط ممان چهارقطبی الکتریکی (Q) اندازه گیری می‌شود. انرژی برهمکنش بین ممان چهارقطبی الکتریکی هسته و گرادیان میدان الکتریکی از رابطه (۱) به دست می‌آید:

$$E_Q = \frac{1}{8} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} Q_{ijkl} \quad (1)$$

$Q_{ijkl}$  و  $V_{ijkl}$  تنسور گرادیان میدان الکتریکی و تنسور ممان چهارقطبی هسته است.

مقادیر ثابت کوپلاژ چهارقطبی هسته<sup>۵</sup> میزان جفت‌شدگی میدان الکتریکی حاصل از الکترون‌ها و ممان چهارقطبی هسته را توصیف می‌کند [۱۰].

گرادیان میدان الکتریکی یک هسته چهارقطبی از معادله (۲) تعیین می‌شود [۱۱].

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

<sup>۱</sup> ab initio

<sup>۷</sup> Full Quantum Mechanical Method

<sup>۸</sup> Complete method

<sup>۴</sup> Electric Field Gradient; EFG

<sup>۵</sup> Nuclear Quadrupole Coupling Constant; NQCC



Gaussian 03 اجزاء تنسور گرادیان میدان الکتریکی (EFG) و سپس ثوابت کوپلاژ چهارقطبی اتم‌های هیدروژن، (0-0000) تعیین شد. برای این منظور از ممان چهارقطبی الکتریکی هسته بور  $(Q(^{11}\text{B})=40.65 \text{ mb})$  استفاده شد [۱۵].

$$\chi = e^2 Q q_{zz} / h \quad (3)$$

ممان چهارقطبی الکتریکی ( $Q$ ) معیاری از میزان 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 حاصل شده اند. بنابراین مقادیر  $\chi$  که با استفاده از همین عناصر قطری بدست می‌آیند حساسیت بسیار بالایی به دانسیته بار الکتریکی دارد و بوسیله آنها ترکیب اتم‌ها در پیوندهای شیمیایی و به طرز فوق العاده ای چگونگی پیکربندی مولکول‌ها و ساختار گروه‌ها در ترکیب‌های شیمیایی مشخص می‌شود.

#### ۴- بحث و نتیجه‌گیری

بوروهیدریدهای فلزات قلیایی دانسیته هیدروژن بالایی دارند و بنابراین به عنوان منبع ذخیره هیدروژن مطرح هستند. به عنوان مثال  $\text{LiBH}_4$  بالاترین دانسیته هیدروژن در این گروه را دارد (۱۲۲/۱ کیلوگرم بر مترمکعب).  $\text{NaBH}_4$  با دانسیته هیدروژن ۱۱۴/۵ کیلوگرم بر متر مکعب در رتبه دوم این گروه قرار دارد و  $\text{KBH}_4$  و  $\text{RbBH}_4$  به ترتیب ۸۷/۸ و ۷۶/۸ کیلوگرم بر مترمکعب دانسیته هیدروژن دارند [۱۶].

همانگونه که انتظار می‌رود با افزایش شعاع اتمی فلز از بالا به پایین گروه، دانسیته هیدروژن بوروهیدرید فلزی کمتر شده است.

هرچند بوروهیدریدهای مذکور دانسیته هیدروژن بالایی دارند و منبع مناسبی برای ذخیره هیدروژن هستند اما پایداری ترمودینامیکی این ترکیبات باعث شده و اجذب هیدروژن در این ترکیبات گرماگیر باشد و دمای بالایی برای واجذب هیدروژن نیاز دارند.

محاسبات از اساس نشان داده است که این ترکیبات خاصیت غیرفلزی دارند و یک اتم بور پیوند کووالانسی با چهار هیدروژن اطراف تشکیل داده و آنیون  $[\text{BH}_4]^-$  را تشکیل می‌دهد و کاتیون  $M^+$ ، بار آنیون  $[\text{BH}_4]^-$  را خنثی می‌کند [۱].

در بوروهیدریدهای فلزی یونهای  $M^+$  وجود دارند و برای تشکیل پیوند بین فلز و بور باید انتقال بار از فلز به بور صورت گیرد. هر چه این انتقال بار کاملتر باشد دانسیته بار روی بور بیشتر شده و پیوند بین فلز و بور قویتر خواهد بود. به عبارت دیگر از لحاظ ترمودینامیکی پایدارترند.

براین اساس می‌توان گفت دانسیته بار روی اتمهای بور معیاری از قدرت پیوند M-B است و هرچه دانسیته بار روی اتم بور بیشتر باشد پیوند قویتر است و برعکس. میزان انتقال بار از کاتیون فلزی  $M^+$  به آنیون  $[\text{BH}_4]^-$  یک عامل کلیدی برای تعیین پایداری ترمودینامیکی ترکیبات  $M(\text{BH}_4)$  است. در بوروهیدریدهای فلزات قلیایی محاسبات بر روی یک سلول واحد انجام شد و EFG اتمهای بور محاسبه شد. بر اساس اصول محاسبات مکانیک کوانتومی، تاثیر سلولهای واحد مجاور به صورت یک نقطه موثر الکتریکی یا مغناطیسی در نظر گرفته می‌شود تا حل

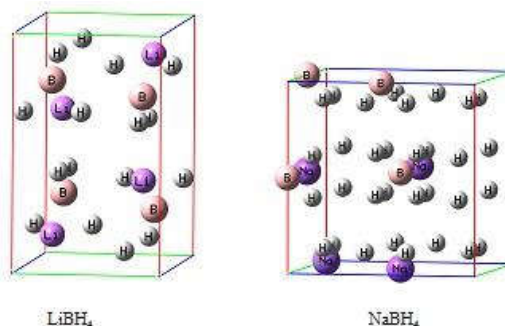
برای انرژی تبدیلی استفاده می‌کند. این تابع‌ها با تلفیق انواع توابع تبدیلی با توابع همبستگی به دست می‌آید [۱۴]. مشخصات ساختاری سلول واحد ساختارهای نانوکریستالی بوروهیدریدهای قلیایی مطالعه شده در این تحقیق در جدول ۱ نمایش داده شده است.

جدول ۱ مشخصات ساختاری نانوکریستالهای بوروهیدریدهای قلیایی مطالعه شده در این تحقیق

ترکیب	ابعاد سلول واحد (Å)	مختصات اتمی <sup>a</sup>
$\alpha\text{-LiBH}_4$ ( <i>pnma</i> )	$7/1786a =$	Li (4c): 0.1568, 1/4, 0.1015 B (4c): 0.3040, 1/4, 0.4305
	$4/4369b =$	H1 (4c): 0.9000, 1/4, 0.9560 H2 (4c): 0.4040, 1/4, 0.2800
	$6/8.32c =$	H3 (8d): 0.1720, 0.054, 0.4280
$\alpha\text{-NaBH}_4$ ( <i>fm3m</i> )	$6/148a =$	Na (4a): 0,0,0 B (4b): 1/2, 1/2, 1/2 H (32f): 0.3901,0.3901,0.3901
$\alpha\text{-KBH}_4$ ( <i>fm3m</i> )	$6/7.74a =$	K (4a): 0,0,0 B (4b): 1/2, 1/2, 1/2 H (32f): 0.6029,0.6029,0.6029
$\alpha\text{-RbBH}_4$ ( <i>fm3m</i> )	$6/9.39a =$	Rb (4a): 0,0,0 B (4b): 1/2, 1/2, 1/2 H (32f): 0.3901,0.3901,0.3901

<sup>a</sup> مختصات اتمی از فرس‌های [۲] و [۱۹] گرفته شده است.

این مشخصات برای رسم ساختارها به عنوان فایل‌های ورودی برای محاسبات استفاده شد، شکل ۱ و گرادیان میدان الکتریکی هسته‌های بور با استفاده از نرم افزار Gaussian03 و با روش B3LYP/6-311G\* محاسبه گردید.



شکل ۱ ساختار کریستالهای  $\text{NaBH}_4$  و  $\text{LiBH}_4$

(گروه فضایی بقیه بوروهیدریدهای جدول ۱ با  $\text{NaBH}_4$  یکسان است)

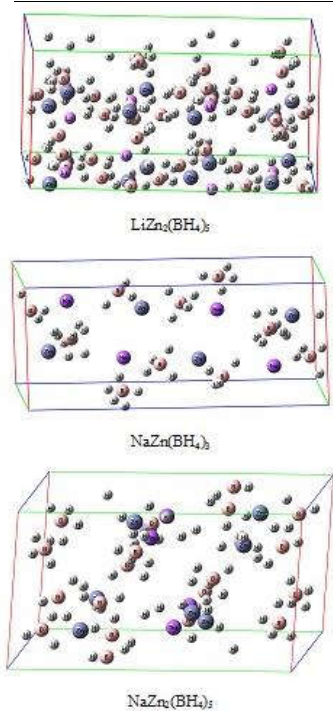
ساختارهای کریستالی ترکیبات مذکور بر اساس اطلاعات جدول ۱ رسم شد. از ساختارهای کریستالی به عنوان ورودی‌های محاسبات پارامترهای چهارقطبی هسته‌ها استفاده شد. با استفاده از نرم‌افزار



برای بررسی رابطه میزان ثابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌های بور و پایداری ترمودینامیکی ترکیبات و متعاقباً دمای واجذب آنها، برخی ترکیبات سنتز شده از طریق تکنیک آسیاب (BM) را مطالعه کردیم. برای این منظور، با استفاده از اطلاعات کریستالی آنها از مرجع [۱۸]، جدول (۳)، ساختار اولیه ترکیبات رسم شد، و EFG و سپس  $\chi^{11}B$  را محاسبه کردیم.

**جدول ۳** مشخصات ساختاری بوروهیدریدهای لیتیم و سدیم آسیاب شده با کلرید روی

ترکیب	ابعاد سلول واحد ( $A^\circ$ )
LiZn <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ( <i>cnma</i> )	$a = 8/6244$
	$b = 17/8970$
	$c = 15/4114$
	$\beta = 90$
NaZn(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ( <i>p21/c</i> )	$a = 8/2714$
	$b = 4/5240$
	$c = 18/7570$
	$\beta = 101/689$
NaZn <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ( <i>p21/c</i> )	$a = 9/3970$
	$b = 16/6350$
	$c = 9/1359$
	$\beta = 112/658$



شکل ۲ ساختار کریستالی ترکیبات جدول ۳

معادله شرودینگر سیستم بس‌ذره امکان‌پذیر شود. این تاثیرات در روش محاسباتی مورد استفاده لحاظ می‌شود تا پارامترهای محاسبه شده به نتایج فیزیکی قابل اندازه‌گیری نزدیک شود. بنابراین بیشتر بر روی برهمکنش‌های بین اتمهای سلول واحد متمرکز بوده‌ایم و از برهمکنش‌های دوربرد بین سلول‌های واحد مجاور که تاثیر کمتری بر دانسیته بار اتمهای بور دارند صرف‌نظر شده است. با وارد کردن مقادیر گرادبان میدان الکتریکی محاسبه شده در محل هسته‌های بور، در معادله (۳)، مقادیر ثابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌های بور را در بوروهیدریدهای قلیایی بدست آوردیم. جدول (۲)

**جدول ۲** پارامترهای محاسبه شده ثوابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌های بور (بر حسب مگاهرتز) در بوروهیدریدهای قلیایی

بور $\chi^{11}B$	بور $\chi^{11}B$	بور $\chi^{11}B$	بور $\chi^{11}B$
$\alpha$ -LiBH <sub>4</sub>	$\alpha$ -NaBH <sub>4</sub>	$\alpha$ -KBH <sub>4</sub>	$\alpha$ -RuBH <sub>4</sub>
B6 ۵/۹	B6 ۵/۶	B6 ۵/۶	B6 ۵/۵
B7 ۵/۹	B7 ۵/۶	B7 ۵/۶	B7 ۵/۵
B8 ۵/۹	B8 ۵/۷	B8 ۵/۶	B8 ۵/۵

با مقایسه مقادیر محاسبه شده NQCC در جدول ۲ مشاهده می‌کنیم که در بوروهیدریدهای بررسی شده، ثابت کوپلاژ چهارقطبی اتم بور تقریباً یکسان و حدود ۵/۵ مگاهرتز است. همانطور که پیشتر ذکر شد برای برقراری پیوند قوی بین فلز و بور باید انتقال بار از فلز به بور کاملتر بوده و دانسیته بار روی بور بیشتر شود. ثابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌ها نشان‌دهنده دانسیته بار روی آنهاست. به عبارت دیگر قدرت پیوند بور-فلز (M-B) در این ترکیبات نسبتاً یکسان است. با توجه به اینکه دمای واجذب هیدروژن در تمام این ترکیبات بالاست، به نظر می‌رسد در صورتیکه ساختار این ترکیبات به گونه‌ای تغییر کند که قدرت پیوند M-B کمتر شود، پایداری ترمودینامیکی آنها کمتر شده و واجذب هیدروژن در دمای کمتری اتفاق می‌افتد.

به عنوان مثال، LiBH<sub>4</sub>، ۱۸/۴ در صد وزنی هیدروژن دارد ولی آنتالپی جذب بالای هیدروژن (۶۷- کیلو ژول بر مول) مانع واجذب هیدروژن در شرایط مناسب ترمودینامیکی است. یکی از روش‌هایی که برای کاهش آنتالپی جذب LiBH<sub>4</sub> انجام شده است استفاده از کامپوزیت  $\alpha$ -LiBH<sub>4</sub>/M است. در صد وزنی هیدروژن این کامپوزیت ۱۱/۵ است

ولی آنتالپی تفکیک از ۶۷- کیلو ژول بر مول به ۴۲- کیلوژول بر مول کاهش یافته است [۱۷]. یکی دیگر از روش‌های بهبود واجذب هیدروژن در بوروهیدریدها، آسیاب کردن است. تکنیک BM یک روش مکانیکی شیمیایی است که در آن ممکن است همزمان واکنش‌های شیمیایی متفاوتی انجام شود که بسته به شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلف قابل کنترل بوده و محصولات مختلفی به دست می‌آید.



نتایج این بخش از محاسبات در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴ پارامترهای محاسبه شده ثوابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌های بور (برحسب مگاهارتز) در بوروهیدریدهای لیتیم و سدیم آسیاب شده با کلرید روی

بور	$\chi^{11}B$	بور	$\chi^{11}B$	بور	$\chi^{11}B$	بور	$\chi^{11}B$
	$LiZn_2(BH_4)_5$		$NaZn(BH_4)_3$		$NaZn_2(BH_4)_5$		
B25	۳/۱	B45	۵/۶	B9	۰/۸	B13	۲/۷
B26	۰/۹	B46	۵/۹	B10	۰/۴	B14	۴/۲
B27	۳/۱	B47	۵/۶	B11	۴/۹	B15	۲/۷
B28	۰/۹	B48	۵/۹	B12	۰/۴	B16	۴/۲
B29	۰/۹	B49	۳/۵	B13	۲/۹	B17	۴/۲
B30	۲/۷	B50	۲/۳	B14	۴/۲	B18	۴/۷
B31	۰/۹	B51	۳/۵	B15	۲/۶	B19	۴/۲
B32	۲/۷	B52	۲/۳	B16	۲/۷	B20	۴/۷
B33	۳/۹	B53	۵/۸	B17	۲/۱	B21	۴/۷
B34	۰/۸	B54	۵/۱	B18	۱/۹	B22	۴/۴
B35	۳/۹	B55	۵/۸	B19	۵/۵	B23	۴/۷
B36	۰/۸	B56	۵/۱	B20	۱/۸	B24	۴/۴
B37	۱/۴	B57	۳/۶			B25	۳/۱
B38	۲/۲	B58	۶/۰			B26	۱/۹
B39	۱/۴	B59	۳/۶			B27	۳/۱
B40	۲/۲	B60	۶/۰			B28	۱/۹
B41	۲/۰	B61	۳/۸			B29	۲/۵
B42	۱/۰	B62	۴/۷			B30	۲/۶
B43	۲/۰	B63	۳/۸			B31	۲/۵
B44	۱/۰	B64	۴/۷			B32	۲/۶

جدول ۴ نشان می‌دهد در  $LiZn_2(BH_4)_5$  که در اثر مخلوط کردن  $LiBH_4$  با  $ZnCl_2$  به نسبت ۲/۵ به ۱ با تکنیک BM بدست می‌آید، ثوابت کوپلاژ چهارقطبی اتمهای بور کمتر از  $LiBH_4$  است (برخی اتمهای بور دارای ثوابت کوپلاژ چهارقطبی کمتر از ۱ مگاهارتز هستند). کوچک بودن ثوابت کوپلاژ چهارقطبی اتمهای بور نشانه کاهش انتقال بار از فلز به بور و کاهش قدرت پیوند M-B است. به عبارت دیگر پایداری ترمودینامیکی این ترکیب کمتر از  $LiBH_4$  است. دمای واجذب پایین هیدروژن در این ترکیب تاییدی بر این ادعا است. در  $LiBH_4$  دمای واجذب هیدروژن حدود  $380^\circ C$  است [۱] ولی در  $LiZn_2(BH_4)_5$  دمای واجذب هیدروژن به  $127^\circ C$  کاهش یافته است [۱۸].

در اثر مخلوط و آسیاب کردن  $NaBH_4$  با  $ZnCl_2$ ، واکنشهای رقابتی اتفاق می‌افتد و مخلوطی از  $NaZn_2(BH_4)_5$  و  $NaZn(BH_4)_3$  بسته به نسبتهای  $NaBH_4$  و  $ZnCl_2$  به دست می‌آید.

جدول ۴ نشان می‌دهد ثوابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌های بور در این ترکیبات نیز کمتر از ثوابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌های بور در  $NaBH_4$  است. در  $NaBH_4$  دمای واجذب هیدروژن حدود  $505^\circ C$  است [۱] ولی در  $NaZn_2(BH_4)_5$  و  $NaZn(BH_4)_3$  دمای واجذب هیدروژن به ترتیب  $95^\circ C$  و  $103^\circ C$  کاهش یافته است [۱۸]. به عبارت دیگر در این ترکیبات انتقال

بار از فلز به بور کمتر انجام شده است. بنابراین می‌توان گفت تکنیک BM با کاهش پایداری ترمودینامیکی  $NaBH_4$  و کاهش قدرت پیوند B-M در ترکیبات جدید قادر است دمای واجذب هیدروژن را کاهش دهد.

#### ۵- جمع‌بندی

ثوابت کوپلاژ چهارقطبی هسته‌ها معیار دقیقی از دانسیته بار هسته‌های چهارقطبی است و ثابت کوپلاژ چهار قطبی هسته‌های چهارقطبی یک ابزار قدرتمند و مفید جهت تعیین ساختار مولکول‌ها می‌باشد.

در بوروهیدریدها، دانسیته بار روی اتمهای بور معیاری از قدرت پیوند M-B است و هرچه دانسیته بار روی اتم بور بیشتر باشد پیوند قویتر است.

هرچه دانسیته بار روی اتم بور کمتر باشد پایداری ترمودینامیکی ترکیب کمتر است و واجذب هیدروژن در دمای پایینتری انجام می‌شود.

تکنیک آسیاب کردن (BM) با کاهش پایداری ترمودینامیکی و کاهش قدرت پیوند M-B در ترکیبات جدید قادر است دمای واجذب هیدروژن را کاهش دهد.

#### ۶- مراجع

- [1] M. Jianfeng, G. H. Duncan, Recent Advances in the Use of Sodium Borohydride as a Solid State Hydrogen Store, *Energies*, Vol.8, PP. 430-453, 2015.
- [2] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, Structural stability of alkali boron tetrahydrides  $ABH_4$  (A = Li, Na, K, Rb, Cs) from first principle calculation, *J. Alloys Comp.* Vol. 387, PP. 97-104, 2005.
- [3] G. L. Soloveichik, Metal Borohydrides as Hydrogen Storage Materials, *Material Matters.*, Vol. 2, PP. 11-15, 2007.
- [4] P. Martelli, R. Caputo, A. Remhof, P. Mauron, A. Borgschulte, A. Züttel, Stability and Decomposition of  $NaBH_4$ , *J. Phys. Chem.* ۱۱۴, PP. 7173-7177, 2010. C., Vol.
- [5] S. Chaudhuri, J. Graetz, A. Ignatov, J. J. Reilly, J. T. Muckerman, Understanding the Role of Ti in Reversible Hydrogen Storage as Sodium Alanate: A Combined Experimental and Density Functional Theoretical Approach, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, PP. 11404-11415, 2006.
- [6] Y. Filinchuk, A. V. Talyzin, H. Hagemann, V. Dmitriev, D. Chernyshov, B. Sundqvist, Cation Size and Anion Anisotropy in Structural Chemistry of Metal Borohydrides. The Peculiar Pressure Evolution of  $RbBH_4$ , *Inorg. Chem.*, Vol. 49, PP. 5285-5292, 2010.
- [7] J. D. Graybeal, *Molecular Spectroscopy*, PP. 271-300, Singapore, 1988. McGraw Hill.
- [8] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, PP. 485-500, Springer, New York, 1992.
- [9] E. A. C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constant*, PP. 6-30, Academic Press, London, 1969.
- [10] M. H. Cohen, F. Reif, Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids, *Solid State Phys.*, Vol. 5, PP. 321-438, 1957.
- [11] A. R. Leach, *Molecular Modeling Principles and Applications.*, PP. 3-18, Longman, Singapore, 1997.
- [12] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Fourth Edition, PP. 455-455, Brooklyn, New York, 1991.



- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, Jr., K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, *Gaussian 03, Rev. A.1 Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA, 2003.
- [14] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. PP. 87-125, Wiley-VCH, 2000.
- [15] P. Pyykko, Year-2008 nuclear quadrupole moments, *Molecular Physics*. Vol. 106, PP. 1965-1974, 2008.
- [16] H. W. Li, Y. G. Yan, S. Orimo, A. Züttel, C. M. Jensen, Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage, *Energies*. Vol. 4, PP. 185-214, 2011.
- [17] J. J. Vajo, S. L. Skeith, F. Mertens, Reversible Storage of Hydrogen in Destabilized  $\text{LiBH}_4$ , *J. phys. Chem. B*. Vol. 109, PP. 3719-3722, 2005.
- [18] D. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, Y. Cerenius, H. J. akobsen, F. Besenbacher, J. Skibsted, T. R. Jensen, A Series of Mixed-Metal Borohydrides, *Angew. Chem. Int. Ed*. Vol. 48, PP. 6659-6663, 2009.
- [19] J. P. Soulie, G. Renaudin, R. Cerny, K. Yvon, Lithium borohydride  $\text{LiBH}_4$ : I. Crystal structure, *J. Alloys Comp.*, Vol. 346, PP. 200-205, 2002.

