

Pécsi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Külső elektromos tér hatása Li^+ , Na^+ és K^+ - ionok grafén felületen történő adszorpciójára és diffúziójára

Kánnár Dániel

Kémia BSc, III. évfolyam

Témavezető:
Dr. Peles-Lemli Beáta
egyetemi adjunktus



Pécs

2012

Tartalomjegyzék

Bevezetés	2
I. Irodalmi áttekintés	3
I.1 Újonnan felfedezett szén módosulatok	3
I.2. A grafén, mint a jövő építőköve	5
I. 3. Kis molekulák, ionok adszorpciója grafénre	6
I.4. A jelen vizsgálatok előzményei	7
I.4.1 Szén nanocsövek oldhatóságának növelése	7
I.4.2 Grafén réteg létrehozása CeO ₂ hordozón	8
II. Célkitűzés	11
III. Vizsgálati módszerek	12
IV. Eredmények	13
IV.1 Az alkálifém ion – grafén kölcsönhatás vizsgálatának lehetőségei	13
IV.2 Alkálifém-ionok adszorpciója neutrális térben	15
IV.3 A külső elektromos tér hatása a grafén felületre	17
IV.4 Az elektromos tér hatása a Li ⁺ -ion adszorpciójára	18
IV. 5 Alkálifém-ionok adszorpciója és diffúziója	24
IV.6 Szemi-empirikus számítások	26
Összefoglalás	30
Irodalomjegyzék	31
Köszönetnyilvánítás	34

Bevezetés

Köszönhetően kedvező mechanikai, elektromos és kémiai tulajdonságaiknak napjainkban a nanotechnológia fejlesztések középpontjában a szén újonnan felfedezett módosulatai állnak. Az egy atomsor vékonyságú grafén réteg első előállítását megelőzően a feltételezett instabilitása miatt csak elméletben létezett és a különböző szénelapú vegyületek (pl. szén nanocső, grafit, fullerén) származtatásának alapjául szolgált. Az utóbbi években megismert figyelemre méltó elektromos tulajdonságainak köszönhető, hogy a grafén az új technológiai irányzatok talppillérjévé vált.

A grafének optoelektronikai, elektrokémiai és szenzorkémiai széleskörű alkalmazhatóságának szempontjából igen fontos eredmény, hogy etanollal kezelt többfalú szén nanocsövek zafír szubsztráton növesztett nanoszerkezettel rendelkező CeO_2 felületre történő párologtatásával rendezett struktúrájú grafén rétegeket hozhatunk létre. Az így előállított grafén- CeO_2 -zafír réteg - elektrokémiai módosításokat követően - potenciális felületéül szolgálhat egy, a külső elektromos tér által meghatározott ion diffúciónak, ahol az ionok szelektív vándorlása a felületre merőlegesen és azzal párhuzamosan alkalmazott elektromos tér erősségének változtatásával lenne elérhető. A gyakorlati megvalósíthatóság egyik előfeltétele annak tisztázása, hogy a külső elektromos tér milyen hatást gyakorol az ion – grafén kölcsönhatásra.

Ezen előzmények után jelen munkánkban a grafén – alkálifém ion kölcsönhatást részletesen tanulmányoztuk. Az adszorpciós folyamat molekuláris szintű értelmezése céljából kvantumkémiai számításokat végeztünk, melynek során megvizsgáltuk, hogy a felületre merőleges homogén külső elektromos tér milyen hatást gyakorol magára a grafén felületére, illetve alkálifém ionok úgy, mint Li^+ , Na^+ és K^+ -ionok grafén felületen történő adszorpció és diffúziós tulajdonságaira.

I. Irodalmi áttekintés

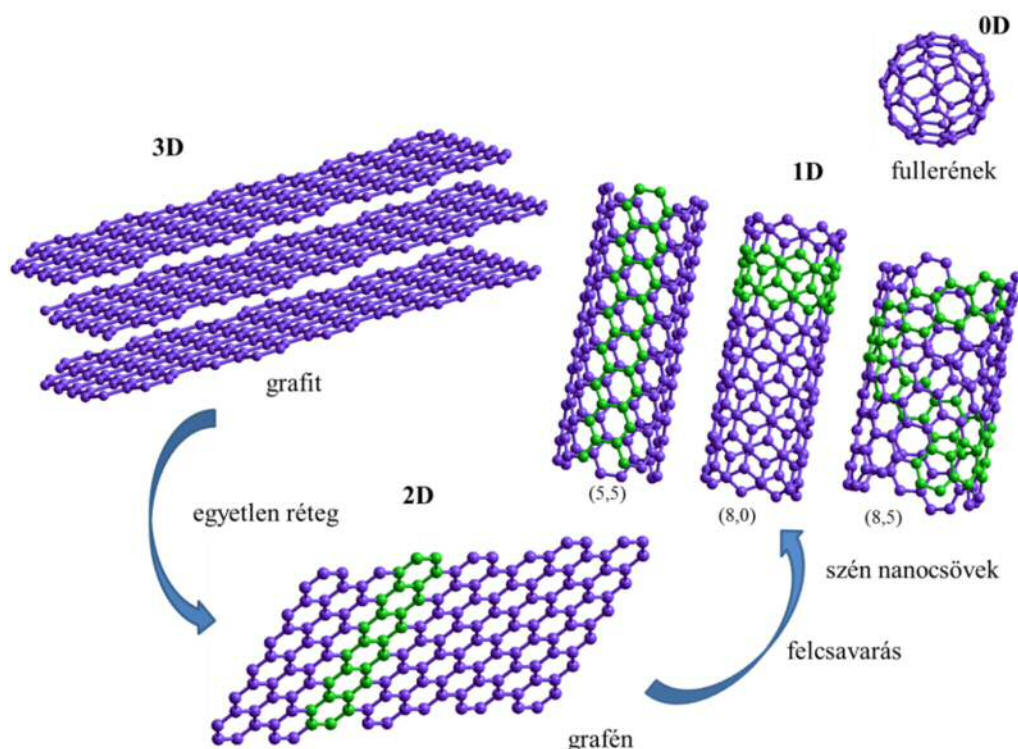
Az élet nélkülözhetetlen eleme a szén. Köszönhetően annak, hogy a legkülönbözőbb módokon képes kémiai kötés kialakítására a periódusos rendszer legtöbb elemével, amely lehetőséget ad rendkívül változatos életformák kialakulására. A szerves szénvegyületek megismerése a XIX. században megkezdődött, s mára életünk részét képezik. Azonban napjainkban előtérbe kerültek a szén újonnan felfedezett módosulatai – fullerének, szén nanocsövek, grafének, grafén nanoszalagok – melyek tulajdonságainak feltárása és a bennük rejlő potenciál kiaknázása a jövő feladata.

I.1 Újonnan felfedezett szén módosulatok

Napjainkban a nanotechnológia fejlesztések középpontjában a szén újonnan felfedezett módosulatai állnak köszönhetően kedvező mechanikai, elektromos és kémiai tulajdonságaiknak. A fullerének felfedezése a múlt század második felére tehető [1,2], melynek eredményeként óriási mértékű kutatás indult meg. Így a századfordulóra három újabb szénvegyület, a szén nanocsövek [3,4], a grafén [5,6] és a grafén nanoszalagok szerkezete is feltárássra került (1. ábra). A grafitnál már megszokott hálózatos kapcsolódás jellemző ezekre az új módosulatokra is, azonban a hálózatok a tér kevesebb dimenzióját foglalják el.

A fullerének futball-labdaszerű, „gömbölyű” szerkezettel rendelkeznek, tagjai páros szénatomszámúak, öt és hattagú gyűrűket tartalmazhatnak míg egy ideális szén nanocső (Carbon Nanotube, CNT), amely grafit, illetve grafén réteg felcsavarásával és a C-C kötések tökéletes zárásával származtatható, csak hat szénatomból álló gyűrűket tartalmaz. A nanocső hossz tengelye és az aromás gyűrű egy kiválasztott C-C kötése által bezárt szög alapján megkülönböztethetünk akirális (cikkcakk, karosszék) és királis szén nanocsöveket. A szén nanocsövek bizonyos tulajdonságai a kiralitással változnak, például a karosszék típusú csövek mind fémek jellegűek, míg a cikkcakk típusúak közül csak minden harmadik fém, a többi félvezető tulajdonságokkal rendelkezik. Előállításukra és tisztításukra felfedezésük óta különféle módszereket dolgoztak ki [pld. 7,8,9,10]. Ezen anyagok eddig megismert tulajdonságai rendkívüli előnyökkel párosulnak, melyek által megkívánt széleskörű felhasználást azonban csökkenti, hogy gyakorlatilag semmilyen oldószerben nem oldódnak. Az oldhatóság növelése elérhető a csövek kovalens kötéssel történő

származékképzésével [11,12] illetve fizikai módosítással létrejövő nem-kovalens kölcsönhatás segítségével [13,14]. Az utóbbi módszer, a gyenge kölcsönhatáson alapuló molekuláris „csomagoló” molekulák alkalmazása előnyösebb lehet, mivel nem hoz létre változást a nanocső szerkezetében, ezáltal annak tulajdonságai sem változnak nagymértékben. Továbbá a kölcsönhatás megszüntetésével a CNT változatlanul visszanyerhető.



1. ábra A méh-sejt szerkezetű hálóból felépülő szén nanoszerkezetek középpontjában álló grafén, amely a grafitból származó egyetlen réteggként, szétesavart egyfalú szén nanocsökként és óriás méretű síkszerű fullerénként is tekinthető.

A szén nanocsövek széleskörű ipari alkalmazhatóságának útjában jelenleg még több akadály is áll. Ezek közül az egyik problémát az oldhatóság mellett az jelenti, hogy a mai napig nem tudunk nagy mennyiségben igen nagy tisztaságú CNT-ket előállítani. Mindezek ellenére a CNT-k különleges tulajdonságaik köszönhetően a tudomány különböző területein már alkalmazhatóvá váltak, például ultra-mikro elektródként bioszenzorokban [15], sejt szinten alkalmazható eszközökként a gyógyászatban [16], nanokompozit alapú elektródokban [17], vagy éppen nukleinsavhoz kötődő fehérjék proteomikai analízise során [18].

A grafit szerkezetére jellemző, hogy a benzol-gyűrűkből felépülő hálók gyengén kölcsönhatnak egymással. Ezek közül egyetlen individuális réteget kiválasztva kétdimenziós grafén felületet nyerünk, amely tehát egyetlen atomsornyi vékonyságú. A grafén tulajdonságainak megismerése érdekében évtizedek óta folynak elméleti kutatások. Világossá vált, hogy a grafén a nanocsövekkel együtt, az eddig megismert megannyi kiváló tulajdonságnak köszönhetően, a jövő építőköveit képezhetik.

I.2. A grafén, mint a jövő építőköve

Ahogy a szilícium félvezetőkön alapuló technológiai fejlesztések teljesítményük határait feszegették, nagyfokú kutatás indult meg olyan anyagok iránt, melyek tulajdonságára az elektromos tér befolyással rendelkezik. Az új eszközök létrehozása során a megfelelő kívánalmakat kielégítő tulajdonsággal bíró (alacsony energiaigény, magas műveleti frekvencia) atomsor vastagságú fémrétegek azonban termodinamikailag instabilnak mutatkoztak. A grafén réteg, mely korábban feltételezett instabilitása miatt csak elméletben létezett és a különböző szénalapú vegyületek (pl. szén nanocső, grafit, fullerén) származtatásának alapjául szolgált, ugyanakkor egy atomsor vékonyságú.

A grafén réteg izolálására elsőként csak 2004-ben került sor, köszönhetően Geim és Novoselov munkásságának [5,6]. Nem sokkal első előállítását követően sor került a grafénből készült olyan eszköz létrehozására, melynek segítségével a réteg elektromos tulajdonságai, illetve az úgynevezett tér-hatás (field-effect, FE) tanulmányozható váltak. A Novoselov és munkatársai által vizsgált film az alkalmazott mágneses tér függvényében kifejezett Shubnikov-de Haas-oszcillációt mutat, mind a longitudinális, mind a Hall ellenállás esetén. A vezetésben bekövetkező Shubnikov-de Haas-oszcilláció alapján megállapítható a töltéshordozók effektív tömege. A felfedezés a kvantum Hall effektus egy teljesen új típusának feltételezését hordozza magában, melynek értelmében a grafén felületén mozgó töltés, a tömeg nélküli nagy energiájú részecskékhez, Dirac fermionokhoz hasonlóan, relativisztikus sebességgel szállítódik.

Megállapítható, hogy a vezető és a vegyérték sáv közötti átfedés a rétegek számának csökkenésével folyamatosan nő, tehát az egyrétegű grafén elméletileg ún. zero-gap ($\delta\epsilon=0$) félvezető. Ugyanakkor a grafén tranzisztor alacsony on-off ellenállás

aránnal rendelkezik, mely rendkívül előnyös logikai áramkörök készítésére, továbbá ez az arány tovább csökkenthető p- és n-típusú félvezetők kapcsolásával.

Az eddig megismert figyelemre méltó elektromos tulajdonságoknak köszönhető, hogy a grafén az új technológiai irányzatok talppillérjévé vált az utóbbi években. A grafén, a felületén történő töltéstranszfer gyorsasága és egyszerűsége következtében a nagysebességű számítógép chipekben alkalmazott szilícium örökébe léphet. A jó vezetőképesség, flexibilitás és a majdnem tökéletes optikai áttetszőség kombinációjának köszönhetően előnyös lehet napkollektorok, érintőképernyős kijelzők, különféle optoelektronikai és szenzorkémiai eszközök készítéséhez is.

I. 3. Kis molekulák, ionok adszorpciója grafénre

Habár a felületen történő könnyed töltéstranszfer miatt a grafén igen vonzó félvezető az elektrokémia és számos más tudományterületen is, nem szabad elfelejteni ugyanakkor azt sem, hogy a grafén kis tömeggel és rendkívül nagy fajlagos felülettel rendelkezik. Ebből fakadóan különböző atomok [19,20,21], ionok [20,22,23,] és molekulák [20,24,25] adszorbeálására és tárolására képes. Természetesen ez a képesség lehetőséget ad a grafénből készített eszközök elektromos tulajdonságainak befolyásolására is. A felület elektromos és mágneses sajátságai a kialakuló különféle kölcsönhatások révén módosulnak.

A különféle lítium akkumulátorok tervezése során a grafítszerű anyagok anódként alkalmazhatóak, ezért a lítium grafén felületen történő adszorpciója valamint diffúziója nagy jelentőséggel bír. Ezért került a kutatások középpontjába az alkálifém-atomok és -ionok, főként a lítium-atom és -ion, valamint a grafítszerű anyagok úgy, mint a grafit, a nanografit, a grafén és a grafén nanoszalag között létrejövő kölcsönhatás tanulmányozása [19,21,22,23]. A Li-grafit akkumulátor tárolókapacitásának elméleti határa 372 mAh/g, a megnövekedett energiaigény következtében mára már nem kielégítő. Azonban alternatív, nagyobb töltéssűrűséggel rendelkező anyagokat fedeztek fel, mint például az ón-oxidot, mely elméleti kapacitása több mint kétszerese a grafitének (781 mAh/g) [26]. Az SnO₂ habár nem mérgező, azonban hatalmas, közel 259 %-os térfogat változást mutat a feltöltés-használat során. Ez megakadályozza a nanoméretű elektromos eszközökben való alkalmazását, mivel mechanikai sérülésekhez vezet és az áramkör szakadását

okozza, illetve a kapacitás csökkenésével jár az anódon. A térfogatváltozásból származó negatív hatás elkerülése érdekében megnőtt az érdeklődés a grafénből készült elektromos eszközök, akkumulátorok vizsgálata iránt, mivel a grafit réteg grafénre cserélésével a tárolókapacitás értéke 500-1100 mAh/g körülire is megnőhet. A szimmetria az ionok felületre vitelében és eltávolításában reverzibilis feltöltési lehetőséget eredményez.

I.4. A jelen vizsgálatok előzményei

I.4.1 Szén nanocsövek oldhatóságának növelése

Mint ahogyan azt korábban már említettem szén nanocsövek gyakorlati alkalmazhatóságát nagymértékben csökkentti az a körülmény, hogy ezen anyagok a legtöbb szerves és vizes oldószerben gyakorlatilag oldhatatlanok. Ehhez kapcsolódóan témavezetőm és munkatársai egyfalú (Single-Walled Carbon Nanotube – SWCNT) és többfalú szén nanocsövek (Multi-Walled Carbon Nanotube – MWCNT) szerves oldószerekben, elsősorban alkoholokban történő oldhatóságát vizsgálták.

Az anilin potenciális transzporter szerepének felderítése céljából az anilin – SWCNT kölcsönhatást részleteiben tanulmányozták fotolumineszcenciás és elméleti kémiai módszerekkel [27,28,29]. Eredményeik szerint az anilin hordozómolekulaként elsősorban alacsonyabb permittivitású oldószerekben segíti elő a nanocsövek oldódását. A fluoreszcenciás spektrumok elemzése rámutatott az anilin – SWCNT alkoholos oldószerben történő oldódásának összetettségére [27]. Az anilin származékok transzporter szerepének permittivitás függése és az adszorpciós folyamat szabadentalpia változása alapján az oldódási folyamatban a nanocső és anilin közti gyenge π – π típusú kölcsönhatás a meghatározó [28].

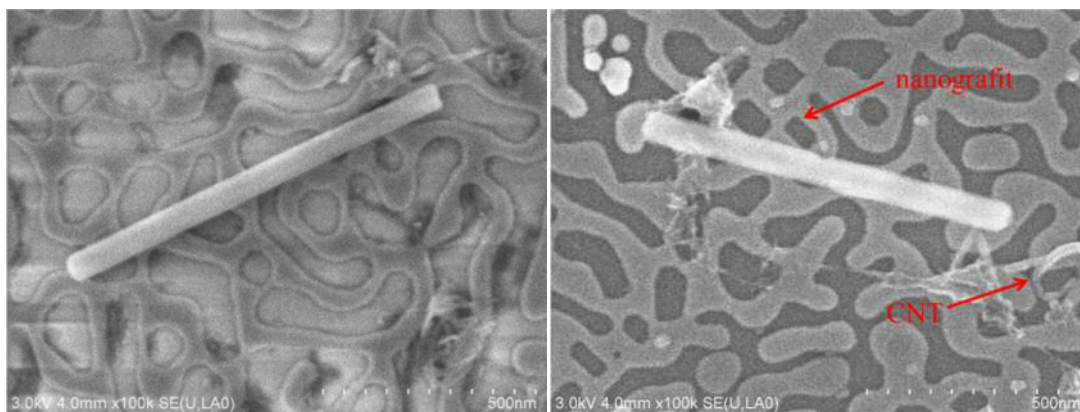
A kísérleti eredmények az anilin – SWCNT rendszer szerkezetének alkoholos oldószer hatására bekövetkező szignifikáns megváltozására utalnak. Mivel ez a szerkezeti változás önmagában hatást gyakorolhat az oldhatóságra, az anilin – SWCNT kölcsönhatást molekuláris szinten is tanulmányozták [29]. A kvantumkémiai számítások egy anilin molekula és különböző átmérőjű nanocsövekből adaptált fragmensek között történtek. E vizsgálatok során a MeOH oldószernek az anilin – SWCNT komplex UV-látható spektroszkópiai

tulajdonságaira gyakorolt hatását tanulmányozták. Az oldószerhatást a MeOH molekulák explicit figyelembe vételével modellezték. A metanol oldószer hatására a számított UV-látható spektrum alakja nem változik, ami összhangban van az anilin – SWCNT metanol oldószerben mutatott abszorpciós tulajdonságaival.

Megfelelő, például hidroxil- vagy karboxilcsoporttal funkcionizált CNT-k ugyanakkor hordozó molekulák jelenléte nélkül is oldhatóak illetve diszpergálhatóak alkoholos oldószerekben. A felületen mintegy 7 %-ban hidroxil csoportot tartalmazó többfalú szén nanocsövek (MWCNT-OH) kis mértékben ugyan, de már oldódnak etanolban illetve acetonitrilben is. A fluoreszcenciás eredmények alapján valószínűsíthető, hogy az oldatfázisban mindkét esetben többségében egyedülálló nanocsövek vannak jelen. Ha azonban az etanol elpárologtatása után visszakapott MWCNT-OH oldjuk fel acetonitril oldószerben, akkor mindamellett, hogy az etanollal ily módon kezelt MWCNT-OH oldhatósága acetonitrilben megnő a kezeletlen MWCNT-OH-höz képest, az oldatfázisban jelenlévő nanocsövek rendezettsége is nő, mivel ekkor az oldatfázisban a nanocsövek többségében dimerként vannak jelen [30].

I.4.2 Grafén réteg létrehozása CeO_2 hordozón

A grafén széleskörű alkalmazhatóságának szempontjából elengedhetetlen a nanoszerkezettel rendelkező félvezetők és grafén kombinációjával létrehozott filmek részletes tanulmányozása. Ehhez kapcsolódóan Kunsági-Máté Sándor és munkatársai etanollal kezelt többfalú szén nanocsövek adszorpcióját vizsgálták nanoszerkezettel rendelkező cérium(IV)-dioxid felületen. A félvezető választását az indokolja, hogy a CeO_2 zafír hordozón történő növesztésével rendezett, a növesztési beállításoktól függő különböző morfológiájú, szigetekre és völgyekre tagolt filmek hozhatók létre [31,32]. Eredményeik szerint a létrehozott CeO_2 szigetek közti távolságok, illetve az egyes szigetek felülete, melyen a szorpciós folyamat létrejön, jelentősen befolyásolják a CNT-k felületre történő adszorpcióját [33].

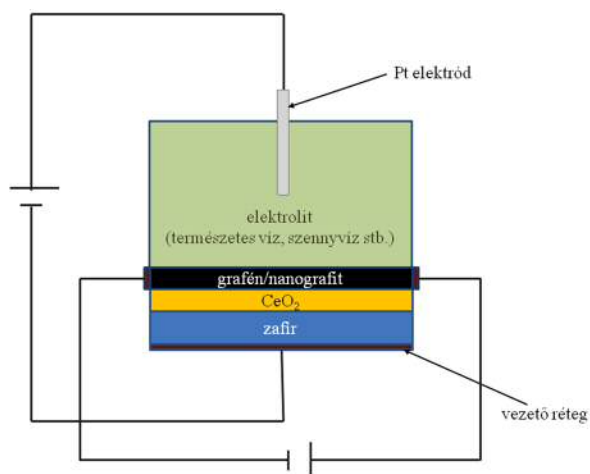


2. ábra. Téremissziós pásztázó elektronmikroszkóp felvételek: CeO₂ felületen újrászerveződött nanografít és szén nanocsövek.

A spontán adszorpciós folyamat feltétele, hogy az azt kísérő szabadentalpia-változás (ΔG) negatív legyen. A felületre cseppentett oldatból az oldószer fokozatosan elpárolog, az így túltelítetté váló rendszerből adszorbeálódnak a nanocsövek. Az adszorpció során az oldatban rendezetlenül elhelyezkedő nanocsövek mozgása igen nagymértékben korlátozódik, a szabadsági fokuk csökken és az entrópiaváltozás negatív lesz. Így az adszorpciós folyamat gátolt. Ugyanakkor, ha a nanocsövek mozgását még a felületre történő adszorpció előtt, már az oldatban korlátozzuk, akkor a folyamatot kisebb entrópiaváltozás kíséri, mely lehetőséget biztosít a nanoszerkezetű felületre szabályosan rendezett CNT-k felvitelére. Ennek megfelelően az oldatfázisban létrejövő dimerek illetve multimerek a CNT-k felületre történő spontán adszorpcójának kedvezne. Etanollal kezelt MWCNT-OH acetonnitriles oldatából megvalósítható a nanocsövek zafír hordozón növesztett CeO₂ felületre történő, annak morfológiájától függő rendezett szerkezetű felvitelére [34].

A legújabb eredmények szerint a többfalú szén nanocsövek a hossz tengely mentén felnyíthatók és a zafír szubsztráton növesztett CeO₂ szigeteken újrászerveződnek, mint grafén, illetve nanografít rétegek [35]. A nagyfelbontású transzmissziós illetve pásztázó elektronmikroszkópos (2. ábra) felvételek alapján a nanografít mind az oldatfázisban mind pedig a felületen megtalálható. A különböző morfológiával rendelkező nanoszerkezetű felületen a nanografít frakció minden esetben a CeO₂ szigetek közti völgyekben helyezkedik el. Mivel mind a CNT-k mind pedig a nanografít szerkezete a CeO₂ felület morfológiájától függ és a zafír szubsztráton a növesztési körülmények megválasztásával szabályozható CeO₂ felület morfológiája,

ezért lehetséges a gyakorlati alkalmazás kívánalmainak megfelelő szerkezetű grafén-CeO₂-zafír réteg előállítás.



3. ábra A felületi diffúzió szabályozása a felületre merőleges és azzal párhuzamos potenciálok változtatásával.

Az így előállított rendezett struktúrák lehetséges gyakorlati felhasználásához képzeljük el ezt a grafén réteget a CeO₂-zafír felületen. A zafír hátoldalára lehet egy vezető réteget párologtatni. Ha ezt beletesszük egy elektrolitba, amiben valahol van egy másik, például platina-elektrod, majd a platina elektród és a zafír hátoldalának vezetőrétege közé potenciált kapcsolunk, akkor a potenciál merőleges a felületre. Amennyiben ezek után a felületen lévő grafén lemez két szélére kontaktust párologtatunk (szerelünk, ez a lépés egyáltalán nem egyszerű), akkor ezekre is potenciált lehet kapcsolni, ami a felülettel párhuzamos potenciált eredményez (3. ábra). Ezek után a felületi diffúziót mindkét potenciál változtatásával lehetne szabályozni. Ha az elektrolitban többféle ion van, legyen szó például természetes vízről vagy akár szennyvízről, akkor ez a rendszer szelektív lehetne az egyes ionokra.

II. Célkitűzés

Napjainkban a nanotechnológia fejlesztések középpontjában a szén újonnan felfedezett módosulatai állnak. A szén nanocsövek, grafének vagy éppen a grafén nanoszalagok tulajdonságainak feltárása és a bennük rejlő potenciál kiaknázása ugyanakkor még a jövő feladata. Ezen anyagok optoelektronikai, elektrokémiai és szenzorkémiai széleskörű alkalmazhatóságának szempontjából elengedhetetlen a nanoszerkezettel rendelkező félvezetők és szén nanocsövek kombinációjával létrehozott filmek részletes tanulmányozása.

Etanollal kezelt többfalú szén nanocsövek nanoszerkezettel rendelkező CeO_2 felületre történő párologtatásával létrehozható grafén- CeO_2 -zafír réteg - elektrokémiai módosításokat követően - potenciális felületül szolgálhat egy, a külső elektromos tér által meghatározott ion diffúziónak. Elképzeléseink szerint a felületre merőlegesen és azzal párhuzamosan alkalmazott elektromos tér változtatásával elérhető lenne az ionok szelektív vándorlása.

A gyakorlati megvalósíthatóság egyik előfeltétele annak tisztázása, hogy a külső elektromos tér milyen hatást gyakorol az ion – grafén kölcsönhatásra, hogyan befolyásolja a grafén felületen az ionok adszorpciós és diffúziós tulajdonságait. Ezért jelen munkánkban célul tűztük ki a grafén – alkálifém ion kölcsönhatás részletes tanulmányozását. Az adszorpciós folyamat molekuláris szintű értelmezése céljából kvantumkémiai számításokat végeztünk, melynek során megvizsgáltuk, hogy a külső elektromos tér milyen hatást gyakorol magára a grafén felületére, illetve alkálifém ionok grafén felületen történő adszorpciós és diffúziós tulajdonságaira.

Az adszorpciós folyamatok részletesebb felderítése érdekében első lépésként az elektrokémiai szempontból érdekesebb esetet, a felületre merőlegesen alkalmazott homogén külső elektromos tér hatását tanulmányoztuk.

III. Vizsgálati módszerek

A kvantumkémia az atomi szintű szerkezetanalízis egyik leghatékonyabb eszköze, a molekuladinamikai számítások pedig adott hőmérsékleten a dinamikai tulajdonságok molekuláris tanulmányozására adnak lehetőséget. Emiatt érthető, hogy a szakirodalomban számos, a grafénekkal foglalkozó elméleti számításokon alapuló munkával találkozunk [pld. 36,37].

Vizsgálataink során sztatikus kvantumkémiai számításokat végeztünk. E számítások segítségével a potenciális energia felület kritikus pontjai közül a lokális minimumokhoz rendelhető konformációkat, illetve a lokális minimumok közötti elsőfajú nyeregponthoz megfelelő átmeneti állapotok szerkezetét határoztuk meg. Munkánk során az alkálifém ionok grafén felületen történő adszorpció és diffúziós folyamatait sűrűségfunkcionál-elmélet (Density Functional Theory – DFT) és szemi-empirikus módszerekkel tanulmányoztuk. A számítások során a grafént C_nH_m összetételű klaszterekkel modelleztük, melyben a klaszter szélén a szabad kötések –H-nel zártuk le. A grafén klaszterek egyensúlyi konformációit DFT módszerrel M05-2X/6-31G(d) [38,39] szinten számítottuk. Így a grafénre jellemző, kísérletileg is meghatározott C-C kötéshosszat, 1,42 Å kaptuk. Ezt követően a $Li^+C_nH_m$, $Na^+C_nH_m$ és $K^+C_nH_m$ szerkezetek egyensúlyi konformációit M05-2X/6-31G(d) szinten határoztuk meg. A számításokat összehasonlítás céljából szemi-empirikus AM1 (Austin Model 1) módszerrel megismételtük. A külső elektromos teret a számítások során az alkalmazott programcsomagokba beépített algoritmusok segítségével vettük figyelembe.

A DFT szintű kvantumkémiai számításokat a Gaussian 09 programcsomaggal [40] végeztük.^a A szemi-empirikus számításokhoz, továbbá a koordinátákat tartalmazó fájlok elkészítéséhez, módosításához és megjelenítéséhez a HyperChem Professional 7 szoftvert [41] használtuk.

^a A Gaussian 09 programcsomaggal végzett kvantumkémiai számítások a Nemzeti Információs Infrastruktúra Fejlesztési Intézet Pécsi Tudományegyetemen található SGI UltraViolet 1000 szuperszámítógépén történtek.

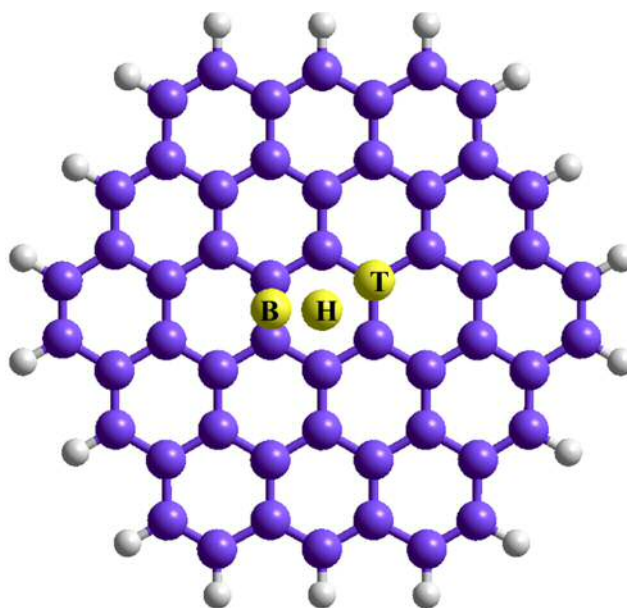
IV. Eredmények

IV.1 Az alkálifém ion – grafén kölcsönhatás vizsgálatának lehetőségei

A grafitszerű felületek és alkálifém-ionok között létrejövő kölcsönhatáson alapuló különböző technikai fejlesztésnek köszönhetően az utóbbi évtizedben számos elméleti munka jelent meg, amely a kölcsönhatás valamely tulajdonságának minél részletesebb feltárását és leírását célozta meg [22,23,20,42,43,44,45]. Alkálifém-ionok grafén felületre történ adszorpciójának vizsgálatában a sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló módszerek a legelterjedtebbek. A hagyományos DFT módszerek, a lokálissűrűség-közelítés (Local Density Approximation - LDA) és az általános gradiens-korrigált közelítés (Generalized Gradient Approximation - GGA) mellett gyakran alkalmaznak hibridfunkcionálokat is, melyek közül a legelterjedtebben használt a B3LYP (Becke'88, Lee-Yang-Parr, három paraméteres kicserélődési tag). A Li^+ -ion adszorpcióját grafén felületre például GGA módszerrel Zheng és munkatársai [22], míg B3LYP hibridfunkcionál segítségével Tachikawa és munkatársai [23] tanulmányozták. Ismert ugyanakkor, hogy a π - π vagy éppen a kation- π típusú kölcsönhatások vizsgálatához a sűrűségfunkcionálok új generációja már számos olyan fejlesztést tartalmaz, amelyek alkalmasabbá teszik a nem-kovalens kötések leírására a hagyományos- vagy hibridfunkcionáloknál. Ilyen gyengén kölcsönható rendszerekre paraméterezett funkcionál például a Truhlar csoport által fejlesztett M05-2X, melyet már sikeresen alkalmazták a Li^+ -ion – grafén kölcsönhatás modellezésére is [20].

Az alkálifém-ionoknak – csakúgy mint az alkálifém-atomoknak – a grafén réteghez viszonyítva három különböző orientációját különböztetjük meg (4. ábra): 'csúcs' (top), 'völgy' (hollow) és 'híd' (bridge). A csúcs pozíció esetén az alkálifém-ion pontosan egy szénatom fölött, a völgy konformációban az ion az aromás gyűrű középpontja fölött, míg a híd orientációban az ion egy szén-szén kötés középpontja fölött helyezkedik el. Összhangban Zheng és munkatársai által közöltekkel [22] eredményeink szerint energetikailag a völgy helyzet a legkedvezőbb, ez a szerkezet rendelkezik a legnagyobb adszorpciós energiával, ezért munkánk során az ionok völgy orientációját tanulmányoztuk részleteiben. A későbbiekben, ahol mást külön

nem említék, ott a vizsgált ion felülethez viszonyított völgy szerkezetére vonatkozó eredményeket mutatom be.



4. ábra Az alkálifém-ionok három különböző orientációja a $C_{54}H_{18}$ összegképletű grafén klaszter felett: H-völgy, B-híd és T-csúcs.

A grafén felület modellezésére két módszer terjedt el: A felület véges méretű klaszterrel történő közelítése, ahol a klaszter szélein lévő szénatomok szabad vegyértékeit hidrogénatomokkal zárják le. A másik lehetőség a számításokhoz kiválasztott grafén egységcellára kétdimenziós periodikus feltétel (Periodic Boundary Conditions, PBC) alkalmazása. A grafén – ion geometriájának meghatározása során optimalizálható az összes atom helyzete (fully relaxed approach), illetve lehetséges a grafén geometriáját rögzíteni (merev v. rigid modell) - ekkor csak az ionnak a felülethez viszonyított helyzete változhat szabadon.

A grafén klaszter felfogható policiklusos aromás szénhidrogénként (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH). A Li^+ -ion PAH-kre történő adszorpciójának tanulmányozásánál megállapították, hogy kölcsönhatás során a felület az ion alatt benyomódik és lencseszerűen meghajolva kilép a síkjából [20,23]. Uthaisar és Barone Li-atom adszorpció és diffúzió tulajdonságait elemezték graféneken illetve grafén nanoszalagokon [19]. Eredményeik szerint nincsenek jelentős különbségek a merev modellel kapott eredmények és a teljesen optimalizált szerkezet között. Ezzel szemben Umadevi és Sastry Li, Li^+ , Mg, Mg^{2+} , CO_2 és H_2O grafén felületre történő

adszorpciójának elemzésekor azt találták [20], hogy kis molekulák esetében, ahol a fiziszorpció a meghatározó, tényleg elhanyagolható a grafén felület módosulása, de atomok és ionok esetében, ahol a töltésátadás a felülettel már jelentős, számolni kell a grafén felület torzulásával. Eredményeik szerint ez a hatás annál nagyobb minél kisebb a klaszter mérete.

IV.2 Alkálifém-ionok adszorpciója semleges elektromos térben

Témavezetőm és munkatársai anilin – SWCNT kölcsönhatás tanulmányozása során szerzett tapasztalatok alapján jelen munkánk során a klaszter és merev modellek kombinációjának alkalmazását tűztük ki célul. Számításainkat megismételtük a felület atomjainak befagyasztása nélkül is, így eredményeinket összevethettük a teljesen relaxált rendszerre kapott adatokkal. Ezzel célunk az volt, hogy felderítsük milyen hatást gyakorolhat az általunk tanulmányozott tulajdonságokra a grafén klaszter deformálódása.

Első lépésként a $C_{54}H_{28}$ összegképletű grafén klasztert optimalizáltuk az xy síkban, majd az így kapott szerkezet felett helyeztük el az alkálifém-iont. Az egyensúlyi távolság a z-koordináták különbségeiből meghatározható. Az adszorpció energiát az (1) egyenlet alapján számítottuk:

$$E_{\text{adsz}} = E_{\text{ion}} + E_{\text{grafén}} - E_{\text{ion/grafén}} \quad (1)$$

Eredményeinket a három vizsgált alkálifém-ionra úgy, mint Li^+ , Na^+ és K^+ -ionokra, az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat adataiból jól látszik, hogy a vizsgált paraméterek, azaz az egyensúlyi távolság (R_e), az adszorpció energia (E_{adsz}), illetve az alkálifém-ion Mulliken töltése (Z_{ion}) esetén minimális az eltérés az alkalmazott kétféle eljárás között. A számított egyensúlyi távolság a Li^+ -ion és a grafén felület között 1.835 Å a merev modell, illetve 1.826 Å a teljesen relaxált közelítés esetén. Az így kapott eredmények összhangban vannak mind az Umadevy és Sastry által alkalmazott teljesen relaxált klaszter modellre szintén M05-2X funkcionállal kapott eredményekkel [20], illetve mind a Zheng és munkatársai által használt PBC és merev modellel a GGA-PAW funkcionál alkalmazása mellett kapott értékekkel [22]. Ugyanakkor a közkedvelt DFT funkcionál, a B3LYP 17%-kal túlbecsüli az egyensúlyi távolságot [23], melyből jól látható, hogy a megfelelő módszer

kiválasztása milyen fontos szerepet játszik a gyenge kölcsönhatások tanulmányozása esetén.

1. táblázat Alkálifém-ionok grafén felületre történő adszorpcióját leíró DFT módszerrel M05-2x/6-31G(d) szinten optimalizált paraméterek: R_e – a grafén és ion közti egyensúlyi távolság, E_{adsz} – adszorpciós energia valamint Z_{ion} – az alkálifém-ion Mulliken töltése.

	R_e [Å]	E_{adsz} [kJ mol ⁻¹]	Z_{ion} [e]
Li ⁺ /C ₅₄ H ₁₈ (mm)	1,835	220,20	0,548
(trk)	1,826	222,14	0,542
Na ⁺ /C ₅₄ H ₁₈ (mm)	2,289	163,50	0,740
(trk)	2,285	164,63	0,737
K ⁺ /C ₅₄ H ₁₈ (mm)	2,729	125,27	0,910
(trk)	2,723	126,03	0,909

(mm – merev modell, trk – teljesen relaxált közelítés)

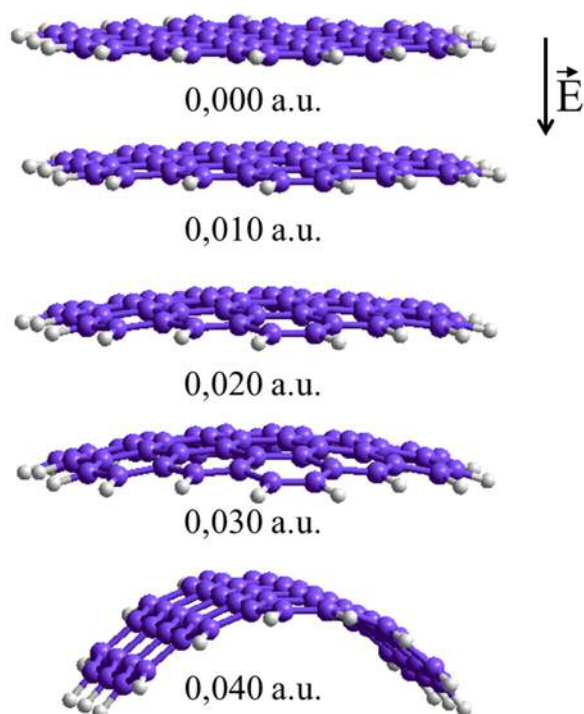
Nem meglepő továbbá, hogy a legkisebb ionrádiusszal rendelkező Li⁺-ion helyezkedik el a legközelebb a felülethez, míg a K⁺-ion a legtávolabb. Szembetűnő ugyanakkor, hogy a számított adszorpciós energia az alkálifém-ionok kemisorpcióját valószínűsíti, mint a legmeghatározóbb tényezőt az adszorpciós folyamat során.

Alkálifém- és alkáliföldfém-ionok aromás szénhidrogénekkal kation- π típusú komplexet képeznek. Jól ismert, hogy a kation- π kölcsönhatás nem-kovalens típusú kölcsönhatás, amely az elektronokban gazdag aromás rendszer és a pozitív töltésű ion között alakul ki. A kialakuló gyenge kölcsönhatás erősségét befolyásolja mind a molekuláris környezet (pld. az alkalmazott oldószer permittivitása), mind az aromás szénhidrogén anyagi minősége (pld. a kondenzált gyűrűk száma vagy éppen elektronszívó illetve küldő szubsztituensek jelenléte). Habár az általunk számított adszorpciós energia egy nagyságrenddel nagyobb az átlagos fizisorpció energiánál, ismertes, hogy policiklusos aromás szénhidrogének nagyságának növekedésével a kation- π kölcsönhatási energia is növekszik [20], mely magyarázatául szolgálhat

$C_{54}H_{18}$ klaszterre adszorbeálódott alkálifém-ionok esetében számított magas E_{adsz} értékekre.

IV.3 A külső elektromos tér hatása a grafén felületre

Wang grafén nanoszalagok hajlását tanulmányozta [46] és megállapította, hogy a grafén nanoszalagok mechanikailag érzékenyek a külső elektromos térre. Eredményeink szerint a $C_{54}H_{28}$ grafén klaszter is meghajlik a felületre merőlegesen alkalmazott külső elektromos térben, miközben a középső gyűrűben a C-C kötéstávolságok mintegy 0,5 %-kal nőnek (5. ábra).



5. ábra A grafén klaszter geometriájának változása az alkalmazott külső elektromos tér hatására. DFT M05-2X/6-31G(d) eredmények.

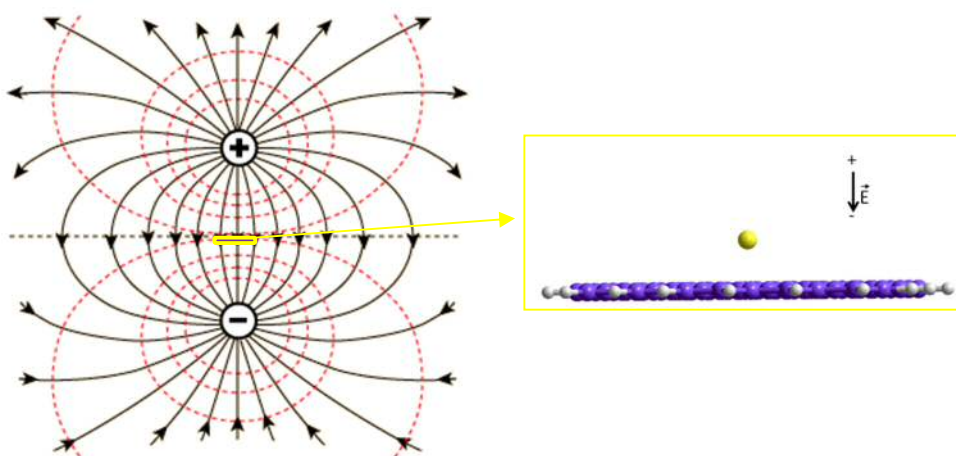
Felmerül a kérdés ugyanakkor, hogy hogyan változik a grafén geometriája, ha egy hordozó, esetünkben CeO_2 felületre helyezzük. Lee és munkatársai grafén felület viselkedését elemezték SiC hordozón [47]. Munkájuk során azt találták, hogy a grafén elektronszerkezete erősen függ az alkalmazott tér irányától és nagyságától, de az egyes atomok pozíciója nem változik. Így feltételezhető, hogy CeO_2 felületen sem

kell számolni a grafén felület geometriájának nagymértékű módosulásával, ezért további munkánk során a grafén felületet a semleges erőterben optimalizált klaszterrel modelleztük. Habár így még nem vesszük figyelembe a CeO_2 – grafén kölcsönhatásból származó effektusokat, a számítások során a klaszter atomjainak befagyasztásával elkerülhető a tanulmányozott felület tér által előidézett torzulása.

IV.4 Az elektromos tér hatása a Li^+ -ion adszorpciójára

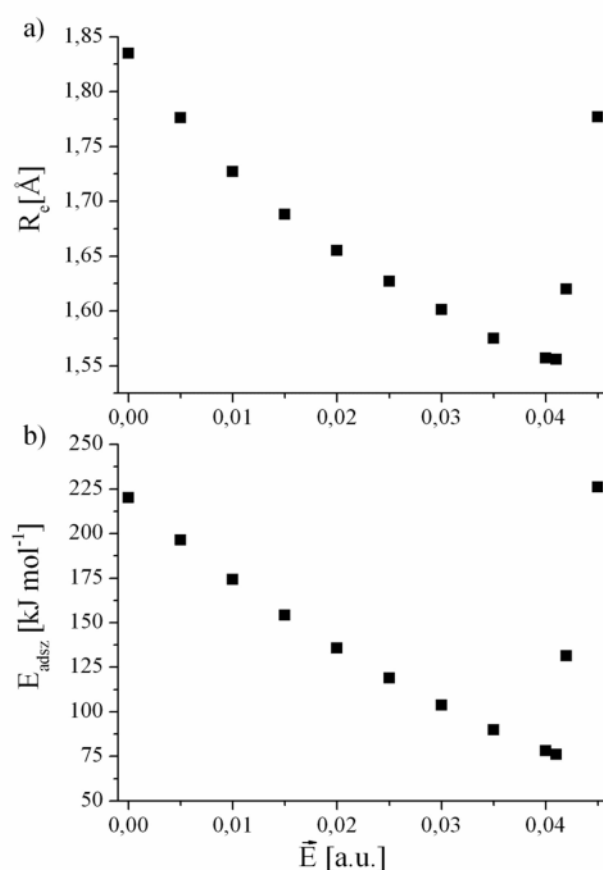
Ezt követően tanulmányoztuk hogyan befolyásolja a Li^+ -ion adszorpcióját grafénen a felületre merőlegesen alkalmazott külső homogén elektromos tér. Jelen munkánkban az elektrokémiai szempontból érdekesebb esetet vizsgáltuk, azaz a teret a grafén felületre merőlegesen hoztuk létre. Ezáltal az alkálifém-ionok felületre történő adszorpcióját az alkalmazott elektromos tér erősségének változtatásával mind jobban befolyásolni lehet.

Az elektromos ponttöltések segítségével létrehozott tükörszimmetriájú elektromos dipóluster sematikus ábráján a szaggatott vonal mentén a két ponttöltés között helyezkedik el a grafén sík, míg a kationokat a szaggatott vonal pozitív pólus felőli oldalán találhatók (6. ábra). A külső elektromos tér a grafén felület helyén homogénnek tekinthető. A Gaussian programban a Field kulcsszó használatával generáltuk a homogén és adott irányú elektromos dipólusteret. A Field paraméter pozitív értéke esetén a térerősségvektor iránya a pozitív koordináták felől a negatív koordináták felé mutat.



6. ábra A felületre merőlegesen alkalmazott elektromos tér iránya

A számítások során, élve az irodalmi eredményeken [47] alapuló közelítésekkel, a grafén felület atomjait befagyasztottuk az elektromos tér által előidézett hajlás kiküszöbölése céljából. A külső elektromos tér grafén – ion egyensúlyi távolságra valamint az adszorpciós energiára gyakorolt hatását a 7. ábra szemlélteti. Látható, hogy az alkalmazott tér erősségét növelve, az ion felülettől mért távolsága csökken. Ennek oka az, hogy a pozitív töltésű iont a pozitív töltéssel rendelkező ponttöltés taszítja, vagyis a pozitív töltésű ion a térerősségvektor irányában mozog, amíg a Li^+ ion – grafén egyensúlyi távolság elér egy minimumot egy meghatározott térerősségénél. Ezt követően, ha a tér erősségét akár csak kis mértékben is növeljük az ion gyorsan elkezd távolodni a felülettől. A grafén felület és lítium részecske közötti minimum egyensúlyi távolság $1,556 \text{ \AA}$, melyet a vizsgált rendszer $0,041 \text{ a.u.}$ erősségű külső elektromos tér alkalmazása mellett ér el.



7. ábra A Li^+ -ion – grafén egyensúlyi távolság (fent) és adszorpcós energia változása (lent) külső elektromos térben. Elektromos térerősség esetén $1 \text{ a.u.} = 5.14 \times 10^{11} \text{ Vm}^{-1}$. DFT M05-2X/6-31G(d) eredmények.

Megvizsgáltuk mindeközben hogyan változik az adszorpciós energia. A grafén – ion egyensúlyi távolság csökkenésével a kölcsönhatás erősödését várnánk a pozitív töltésű ion valamint a grafén felületén az ionhoz legközelebbi gyűrű hat szénatomján felhalmozódó helyi negatív töltések közötti növekvő Coulomb-vonzás miatt. A 7.b ábra pont az ellenkezőket mutatja. A felületre történő adszorpció során a nagy távolságokban is ható elektrosztatikai vonzást kiegyenlíti illetve gyengíti ugyanis az atomok és molekulák között nagyon kis távolságokban fellépő mag-mag taszítás. Az ellentétes töltésű anyagi részecskék között fellépő taszító erők nagyon gyengék, de nagyon kis intermolekuláris távolságokban rendkívül gyorsan erősödnek, mely magyarázatot adhat arra, hogy miért a legkisebb egyensúlyi távolság esetén a leggyengébb a grafén – Li^+ -ion kölcsönhatás.

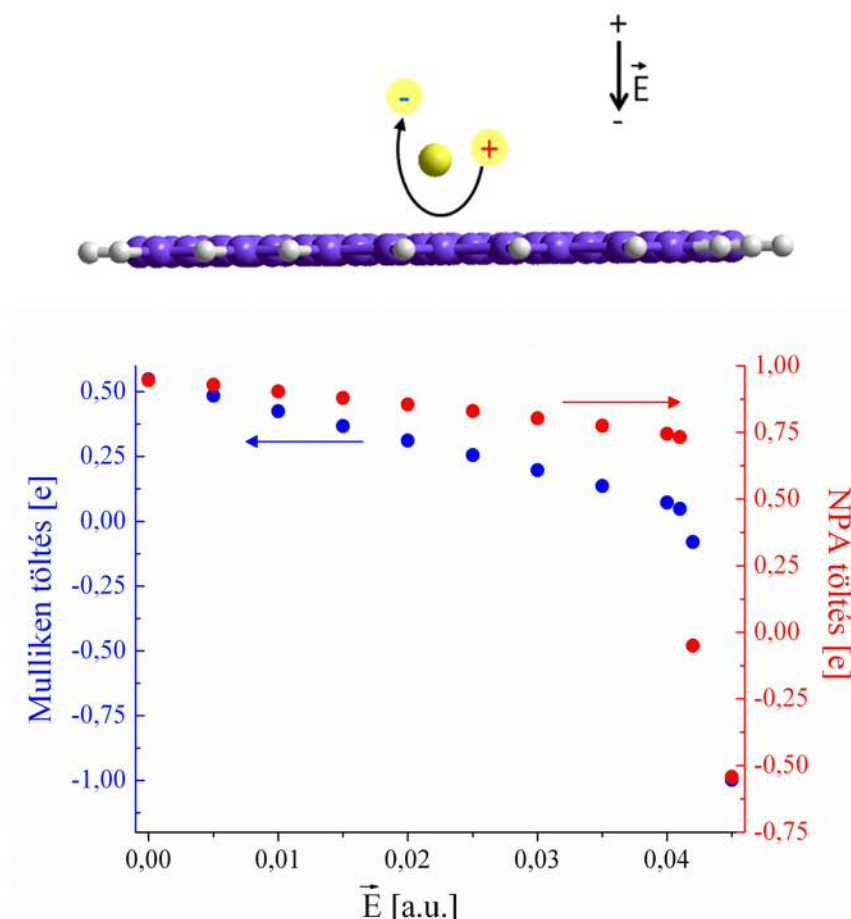
Külső elektromos tér hatására a benne elhelyezett részecske polarizálódik. Ha egy anyagi részecske külső elektromos térbe kerül, akkor szert tehet annyi energiára, hogy az elektronjainak egy része elmozduljon a tér irányába. Az átlagos polarizálhatóság számítására a (2) egyenlet alkalmazható:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

ahol alsó indexben a tér három irányát jelöljük. Munkánk során megvizsgáltuk hogyan függ a grafén felület polarizálhatósága az alkalmazott tér erősségétől. Az értékeket itt is atomi egységekben (a.u.) határoztuk meg, ahol a polarizálhatóság 1 atomi egysége = $1.65 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$. A $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ grafén klaszter polarizálhatósága semleges térben 268,06 a.u. és szinte független az alkalmazott elektromos tér erősségétől. Nem meglepő, hogy a pozitív töltésű ion adszorpciója után a $\text{Li}^+\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ rendszer polarizálhatósága lecsökken az elektrongazdag aromás gyűrűket tartalmazó csupasz klaszterhez képest: 0,000; 0,041 és 0,045 a.u. erősségű elektromos térben a $\text{Li}^+\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ rendszer polarizálhatósága rendre 228,52; 226,01 és 213,81 a.u. Az értékeket elemezve látható, hogy $\text{Li}^+\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ rendszer polarizálhatósága az elektromos tér erősségét növelve folyamatosan csökken. A minimum egyensúlyi távolság eléréséig a változás ugyanakkor nem nagy, mindösszesen 1 %. A legkisebb Li^+ -ion – grafén klaszter egyensúlyi távolság elérése után ahogy az ion elkezd távolodni a felülettől a számított értékek a vizsgált rendszer polarizálhatóságának gyors csökkenését jelzik.

Az a tény, hogy az ion – a feltehetően a mag-mag taszítás miatt – nem tud egy meghatározott távolságnál közelebb kerülni a grafén klaszterhez önmagában nem meglepő. Ugyanakkor kérdéses, hogy a legkisebb egyensúlyi távolságot elérve miért kezd el távolodni az anyagi részecske a felülettől. A minimum egyensúlyi távolság elérése után a $\text{Li}^+\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ rendszer polarizálhatóságának jelentős mértékű csökkenése valamint az a tény, hogy az eredetileg pozitív töltésű ion az elektromos tér pozitív töltésű irányába kezd el mozogni, előrevetítik a vizsgált rendszer elektroneloszlásának külső elektromos tér által előidézett intenzív változását. Ezért megvizsgáltuk a grafén felület és a lítium-ion közti töltéstranszfert, melyet a lítium-ionon lévő töltés változásával jellemeztünk.

Már az 1. táblázat adataiból is valószínűsíthető a grafén felület irányából a Li^+ -ionra történő intenzív töltésátvitel. Ugyanakkor a Li^+ -ion pozitív töltésének a grafén klaszterrel történő kölcsönhatás eredményeként tapasztalt majdnem 50 %-os csökkenése első ránézésre túlbecsültnek tűnik. Ezért a lítiumon lévő atomi töltést Mulliken-féle populációs analízis mellett a természetes kötőpálya (Natural Bond Orbitals - NBO) módszerrel [48] is meghatároztuk. A 8. ábra adatait elemezve jól látható, hogy az NBO számítások során a természetes pályák betöltöttségének összegzésével (Natural Population Analysis – NPA) meghatározott NPA töltés számszerű értékei lényegesen különböznek a számított Mulliken töltésektől. Viszont a töltéseloszlás változása kevésbé függ az alkalmazott módszerektől és alkalmas lehet a tanulmányozott folyamatokat magyarázatára. A két különböző populációs analízis azonos trendet ír le: Az alkalmazott tér erősségét növelve a Li^+ -ion pozitív töltése csökken, mely a grafén felület irányából történő töltésátvitelnek köszönhető. Az alkalmazott eljárástól függetlenül azon a ponton, ahol a lítium részecske elkezd távolodni a felülettől a töltése negatív lesz és ez a töltés az, ami elmozdítja a tér irányába. Ez a jelenség összhangban van továbbá a vizsgált $\text{Li}^+\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ rendszer polarizálhatóságának a változásával, magyarázatául szolgál arra, hogy miért csökken a polarizálhatóság, miközben az ion a legkisebb egyensúlyi távolság elérését követően a külső elektromos térerősség növelése mellett távolodik a felülettől.

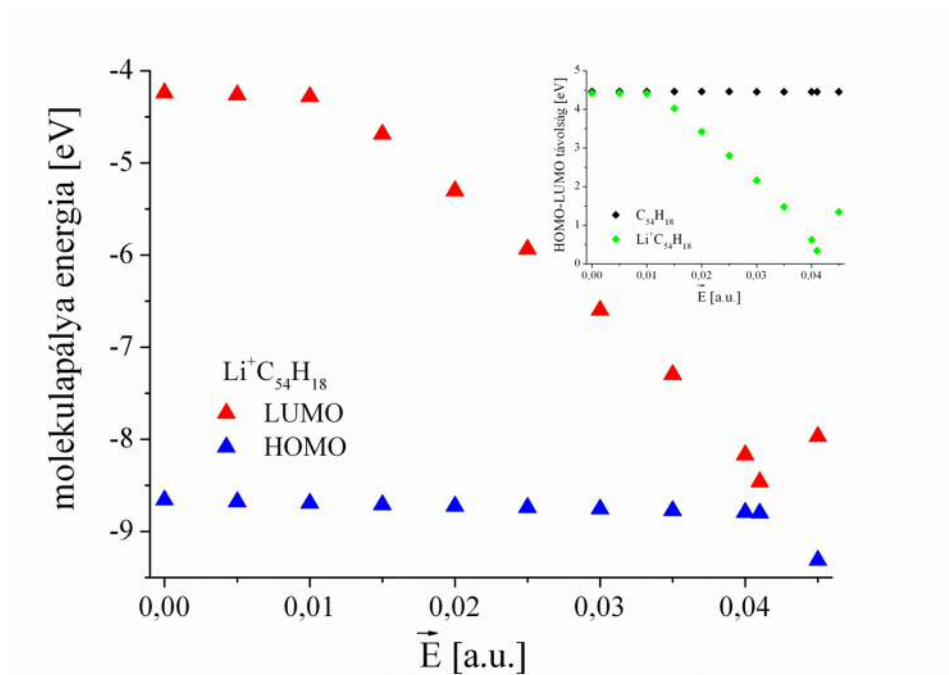


8. ábra A $\text{Li}^+\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ rendszerben tanulmányozott lítium részecske töltésének külső elektromos tér által előidézett változása. DFT M05-2X/6-31G(d) eredmények.

A lítium részecske elektron konfigurációja 0,000; 0,041 és 0,045 a.u. erősségű elektromos tér mellett rendre $1s^2 2s^{0,01} 2p^{0,04}$; $1s^2 2s^{0,05} 2p^{0,20} 3s^{0,01} 3p^{0,01}$ és $1s^2 2s^{0,77} 2p^{0,75} 3s^{0,00} 3p^{0,02}$. A viszonylag magas, 220,20 kJ mol^{-1} -os, adszorpciós energia alapján megállapítható, hogy a grafén klaszter közepén elhelyezkedő C-atomok 2p-pályáiról történő elektrontranszfer elősegíti a Li^+ -ion grafén felületen történő megkötődését. Az erősödő elektromos tér hatására bekövetkező töltéstranszfer következtében a lítium részecske 2sp- és 3sp-pályái töltődnek be nagyobb elektronsűrűséggel.

Li^+ -ion grafén felületre történő adszorpciójának vizsgálata során Umadevy és Sastry megállapították [20], hogy a grafén felület legnagyobb energiájú betöltött molekulapályának (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO) energiája és elhelyezkedése valamint a Li^+ -ion – grafén kölcsönhatás erőssége között kapcsolat van. Tachikawa és munkatársai eredményei szerint A Li^+ -ion grafén felületen történő

diffúziója során a HOMO alakjának megfelelő pályán mozog [23]. Továbbá a Li^+ -ion adszorpciója során a legkisebb energiájú betöltetlen molekulapálya (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO) alakja alig változik a grafénéhez képest [43], így a Li^+ -ion annak ellenére nem módosítja a grafén gerjesztett elektronállapotát, hogy az elektronszerkezet a töltéstranszfer következtében erősen megváltozik.



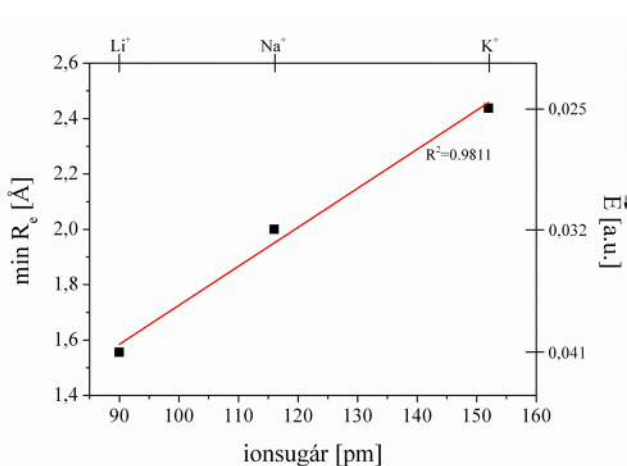
9. ábra A $\text{Li}^+\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ rendszer HOMO és LUMO energiáinak valamint a $\text{Li}^+\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ és $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ rendszerek HOMO-LUMO távolságainak külső elektromos tér által előidézett változása. DFT M05-2X/6-31G(d) eredmények.

Ezért tanulmányoztuk hogyan befolyásolja a külső elektromos tér a HOMO és LUMO pályák energiáját. Eredményeink szerint (9. ábra) a $\text{Li}^+\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ rendszerben mind a HOMO, mind a LUMO pályák energiája külső elektromos tér hatására csökken, de ez a csökkenés különböző mértékű. Így a két pálya közti energiakülönbség egy ponton majdnem 0 lesz – a Li^+ -iont itt nyomja az elektromos tér a legközelebb a grafén felülethez. Ezt követően a LUMO energiája nőni kezd, míg a HOMO energiája az előzőekhez képest nagyobb mértékben csökken. Ennek megfelelően HOMO-LUMO távolság elektromos tér által előidézett változása követi az adszorpciós energia változásának tendenciáit.

Végezetül munkánk során megvizsgáltuk azt az esetet is, amikor az alkalmazott külső elektromos tér ellentétes irányú, azaz az elektromos térerősség vektor a grafén felület irányából mutat az adszorbeált ion felé. Eredményeink szerint nagyon kicsiny erősségű tér alkalmazása esetén a kölcsönhatás először némileg erősödik. Ugyanakkor a várákosoknak megfelelően a pozitív töltésű ion elmozdul az $\vec{E}$ térerősségvektor irányába és ennek megfelelően igen hamar eltávolodik a felülettől.

IV. 5 Alkálifém-ionok adszorpciója és diffúziója

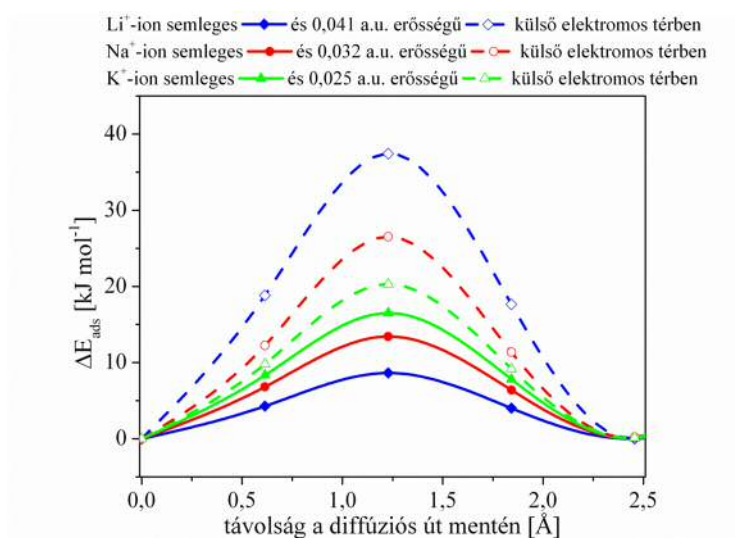
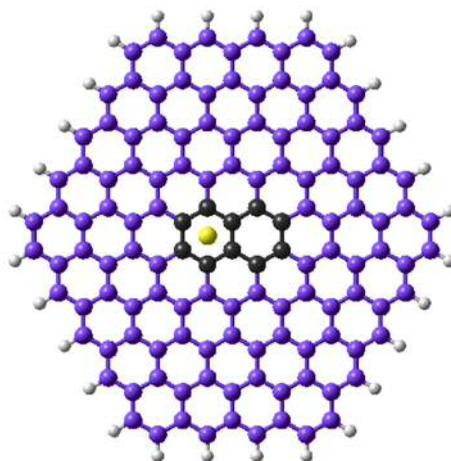
Eredményeink szerint a Na^+ - és K^+ -ionok grafén felületre történő adszorpciójuk során elektromos térben hasonlóan viselkednek, mint a Li^+ -ion. A Na^+ -ion esetében a legkisebb egyensúlyi távolság 0,032 a.u. térerősség mellett 2,000 Å-nek, míg a K^+ -ion esetében 0,025 a.u. térerősség mellett 2,437 Å-nek adódott. A grafén – ion egyensúlyi távolság minimuma tehát függ a vizsgált anyagi részecske ionsugarától (10. ábra). A nagyobb ionsugárral rendelkező ion esetében kisebb erősségű külső elektromos térnél található ez a minimumpont, míg kisebb ionok esetén erősebb térre van szükség ahhoz, hogy az iont a felülethez a lehető legközelebb kényszerítsük.



10. ábra A grafén klaszter és az alkálifém-ionok közötti lehető legkisebb egyensúlyi távolság. DFT M05-2X/6-31G(d) eredmények.

Az alkálifém ionok diffúziós tulajdonságainak tanulmányozása céljából egy nagyobb, $\text{C}_{130}\text{H}_{28}$ összetételű grafén felületet is létrehoztunk. A 11. ábrán látható, hogy ezen klaszter középső két gyűrűje egymástól nem különbözik, így az ionok

völgy helyzetben történő adszorpciója során nem megkülönböztethetőek. A két középső gyűrű közötti diffúzió során lehetőségünk van a külső elektromos tér hatását úgy tanulmányozni, hogy minden más tényezőt, mint amilyen például a felület széleinek a hatása, változatlanul hagyunk.



11. ábra Az alkálifém-ionok diffúziója C₁₃₀H₂₈ grafén klaszteren. A feketével jelölt két középső aromás gyűrű tulajdonságait tekintve a vizsgált klaszterben nem megkülönböztethető (fent). A Li⁺-, Na⁺- és K⁺-ionok ezen két gyűrű közötti diffúziójának potenciálgörbéje (lent). DFT M05-2X/6-31G(d) eredmények.

A számítások során az ion – grafén távolságot rögzítettük az adott ion adott térerősségre jellemző egyensúlyi távolságának megfelelő értéken. A diffúziós útnak a két középső gyűrű fölötti völgy helyzetű adszorpciós pontok között lehetséges legrövidebb utat, az ún. minimális energiájú reakcióutat jelöltük ki. Az adott ponthoz

tartozó adszorpciós energiákból a relatív értékeket (ΔE_{adsz}) a kezdő- illetve végponthoz tartozó, azaz a vizsgált alkálifém ion völgy orientációjú adszorpciójához tartozó E_{adsz} értékhez viszonyítva adtuk meg. A diffúziós utat az átmeneti állapotok relatív energiáival jellemezhetjük. Látható, hogy az energiagátak helye és alakja független mind a vizsgált ion anyagi minőségétől, mind pedig az alkalmazott tér erősségétől. Az átmeneti állapot nagyobb relatív energiája a vizsgált részecske lassabb diffúzióját valószínűsíti. A sztatikus számítások eredményei azt jelzik, hogy a vizsgált három alkálifém-ion közül a legkisebb ionsugárral rendelkező Li^+ -ion lesz a legmozgékonyabb semleges térben, míg a leglassabb a felületre merőleges külső homogén elektromos térben. Ennek oka, hogy elektromos térben ez az ion kerül a legközelebb a grafénhez, így diffúzió során a C-C kötés felett a Li^+ -ion közelsége nagyobb energiagátat eredményez, mint a felülettől távolabb elhelyezkedő ionok esetén.

IV.6 Szemi-empirikus számítások eredményei

További terveink között szerepel molekuladinamikai (Molecular Dynamics – MD) szimulációk elvégzése is, melynek során a rendszerünket mozgás közben vizsgáljuk. Általánosságban elmondható, hogy az atomi mozgások modellezése során többnyire a klasszikus mechanikára, Newton törvényeire támaszkodunk, az elmozdulások kvantumkémiái követésére a korlátozott számítási kapacitások miatt csak ritkán nyílik lehetőség. Jelen esetben a vizsgált alkálifém-ion – grafén rendszer kölcsönhatási energiája -220 kJ mol^{-1} körül van, ezért a molekulamechanikából átvett potenciálok helyett célszerű legalább szemi-empirikus szinten végezni majd a molekuladinamikai modellezést. A jövőbeni MD szimulációk előkészítése céljából a sztatikus számításainkat megismételtük a szemi-empirikus AM1 módszerrel és a kapott eredményeket összehasonlítottuk a DFT adatokkal. Választásunk azért esett az AM1 módszerre, mivel ezt korábban már sikerrel alkalmazták Li^+ - és Na^+ -ionok grafén felületen történő diffúziójának tanulmányozására [23,44,45]. Jelen számításokat a HyperChem programcsomaggal végeztük.

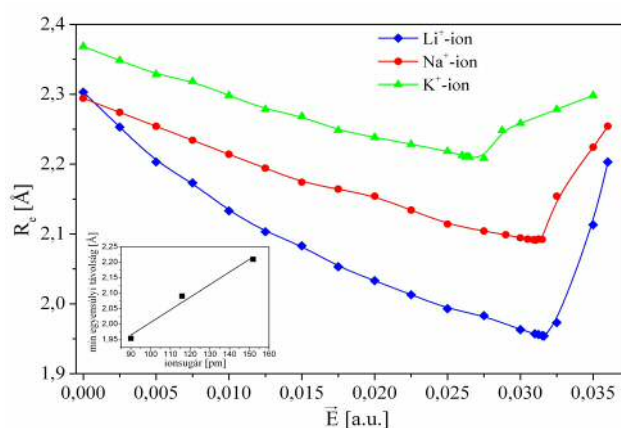
Semleges térben kapott eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze. A kapott adatokat összevetve az 1. táblázat DFT módszerrel meghatározott M05-2X/6-31G(d)

szintű eredményekkel elmondhatjuk, hogy összehasonlítva az egyes ionokra számított paramétereket, azok tendenciái sajnos nem követik a DFT eredményeket. Míg a DFT eredményeink az ionrádiusz növekedésével az adszorpciós energia csökkenését jelzik, addig ezzel ellentétben a szemi-empirikus adatok a létrejövő kölcsönhatás erősödését valószínűsítik. A grafén – ion egyensúlyi távolság elemezve azt látjuk, hogy a várakozásoknak megfelelően egyensúlyban a legnagyobb ionsugárral rendelkező K^+ -ion lesz a legtávolabb a felülettől. Ugyanakkor a kapott eredmények szerint a Na^+ -ion helyezkedne el a legközelebb a grafén klaszterhez, míg az annál kisebb ionsugárral rendelkező Li^+ -ion némileg távolabb szorul.

2. táblázat Alkálifém-ionok grafén felületre történő adszorpcióját leíró AM1 módszerrel optimalizált paraméterek: R_e – a grafén és ion közti egyensúlyi távolság, E_{adsz} – adszorpciós energia valamint Z_{ion} – az alkálifém-ion Mulliken töltése.

	R_e [Å]	E_{adsz} [kJ mol ⁻¹]	Z_{ion} [e]
$Li^+/C_{54}H_{18}$	2,303	74,7	0,7601
$Na^+/C_{54}H_{18}$	2,294	253,2	0,7428
$K^+/C_{54}H_{18}$	2,368	352,9	0,7550

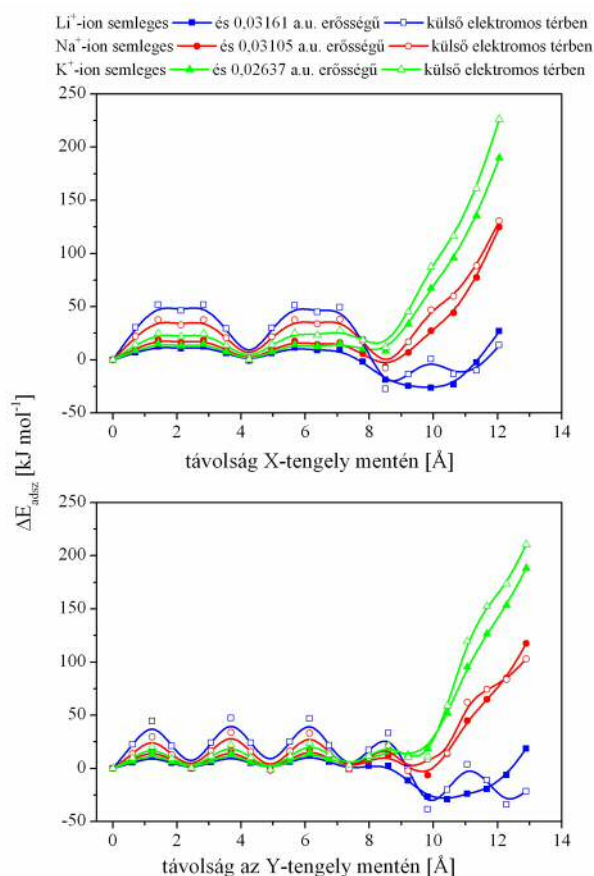
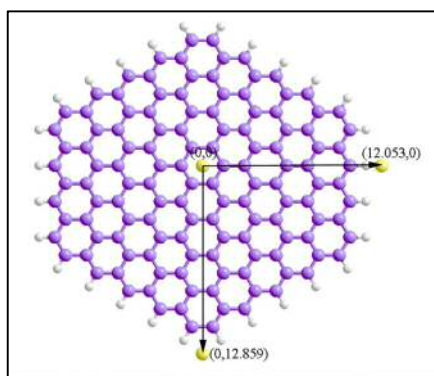
Megvizsgáltuk a felületre merőleges külső elektromos tér hatását is. A 12. ábrán látható, hogy már kis térerősség alkalmazása mellett is a grafén – ion egyensúlyi távolságok esetében a kapott eredmények összhangba kerülnek a vizsgált ionsugarak alapján vártakkal, tehát a legnagyobb ionsugárral rendelkező K^+ -ion lesz a legtávolabb, míg a legkisebbel rendelkező Li^+ -ion a legközelebb a grafén felülethez. A Li^+ , Na^+ és K^+ -ionok esetében a legkisebb egyensúlyi távolság 0,03161 a.u., 0,03105 a.u. és 0,02637 a.u. térerősség mellett rendre 1,954 Å, 2,091 Å és 2,210 Å-nek adódott. Ezek az eredmények összhangban vannak a DFT számításokkal, a minimum egyensúlyi távolságok pedig a vizsgált ionok sugarával lineáris korrelációt mutatnak.



12. ábra A tanulmányozott alkálifém-ionok egyensúlyi távolságának változása az alkalmazott elektromos térerősség függvényében. A minimum egyensúlyi távolság a vizsgált anyagi részecskék ionsugarával lineáris korrelációt mutat. Szemi-empirikus AM1 szintű eredmények.

A grafén felület irányából az alkálifém-ion felé a töltéstranszfert az ionra számított Mulliken töltéssel jellemeztük. Az alkalmazott tér erősségét növelve az ionok pozitív töltése csökken. Hasonlóan a DFT eredményekhez azon a ponton, ahol az alkálifém részecske elkezd távolodni a felülettől a töltése negatív lesz és ez a negatív töltés az, ami elmozdítja a tér irányába.

Az alkálifém ionok diffúziójának tanulmányozása során a szemi-empirikus számítások esetén két diffúziós utat jelöltünk ki az X- és Y-tengelyek mentén (13. ábra). A diffúziós utakat jelen esetben is az átmeneti állapotok relatív energiáival jellemeztük. A 13. ábrán látható, hogy a DFT és szemi-empirikus eredmények összhangban vannak, amennyiben az energiagátak helyét és alakját vizsgáljuk. A sztatikus számítások eredményei azt jelzik, hogy a felületre merőleges külső homogén elektromos térben az ion közelebb kerül a grafénhez, így diffúzió során a C-atomok illetve a C-C kötések felett a ion közelsége nagyobb energiagátat eredményez, mint semleges térben, amikor a felülettől távolabb helyezkedik el. Összhangban a Tachikawa csoport által kapott eredményekkel [23,44,45] a Li⁺-ion a klaszter széléhez adszorbeálódik erősebben, míg a Na⁺- és K⁺-ionok inkább a klaszter közepén szeretnek tartózkodni.



13. ábra Az alkálifém-ionok diffúziója $C_{130}H_{28}$ grafén klaszteren. Az X- és Y-tengelyeken kijelölt diffúziós utakhoz (fent) tartozó relatív energiaváltozások. Szemiempirikus AM1 eredmények.

Összességében a bemutatott eredmények alapján elmondhatjuk, hogy a szemiempirikus AM1 módszer alkalmas a külső elektromos tér alkálifém-ionok grafén felületre történő adszorpciójára gyakorolt hatásának leírására. Ugyanakkor az egyes ionok összehasonlítására és tendenciák leírására már a DFT szintű számítások eredményei szükségesek.

Összefoglalás

Munkánk során a külső elektromos tér hatását tanulmányoztuk alkálifém-ionok úgy, mint Li^+ , Na^+ és K^+ -ionok, grafén felületen történő adszorpciójára és diffúziójára. Jelen munkában az elektrokémiai szempontból érdekesebb esetet, a felületre merőlegesen alkalmazott homogén külső elektromos tér hatását modelleztük elméleti kémiai módszerekkel.

Eredményeink alapján a következő megállapításokat tettük:

- A felületre merőlegesen alkalmazott külső homogén elektromos tér közelebb nyomja a grafén felszínéhez az alkálifém-iont.
- Az alkalmazott tér erősségét növelve az ion és a felület közötti egyensúlyi távolság eléri egy minimumot. Ez a minimum a vizsgált ion sugarától függ: kisebb ionok esetén erősebb térre van szükség ahhoz, hogy az iont a felülethez a lehető legközelebb kényszerítsük.
- A tér erősségét tovább növelve a grafén felől az alkálifém-ion irányába a töltésvitel rendkívül megnő, az alkálifém elektrontöbbletre tesz szert és végül a tér irányába elkezd távolodni a felülettől.
- A vizsgált három alkálifém-ion közül a legkisebb ionsugárral rendelkező Li^+ -ion lesz a legmozgékonyabb semleges térben, míg a leglassabb a felületre merőleges külső homogén elektromos térben.
- A szemi-empirikus AM1 módszer az egyes ionokra a DFT számításokkal megegyező tendenciákat mutat. Ugyanakkor amennyiben az egyes anyagi minőségekre vonatkozó eredményeket szeretnénk összevetni, akkor mindenképpen magasabb szintű számításokat kell végeznünk, melyre az általunk alkalmazott M05-2X/6-31G(d) módszer alkalmasnak tűnik.

Reményeink szerint eredményeink hozzájárulhatnak ionok grafén felületen történő adszorpció és diffúzió tulajdonságainak megértéséhez, továbbá az elméleti kémiai vizsgálatok hatékonyan segítik elő a kapcsolódó kísérletek megtervezését, a különböző anyagi minőségű ionokra szelektív grafén- CeO_2 -zafír réteg alapú szenzorok tervezését.

Irodalomjegyzék

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162
- [2] W. Kraetschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354
- [3] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* 438 (2005) 197
- [7] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, S. Lefrant et al. *Nature* 388 (1997) 756
- [8] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* 358 (1992) 220
- [9] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Marcias et al. *Appl. Phys. A* 67 (1998) 29
- [10] K. Tohji, T. Goto, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka et al. *Nature* 383 (1996) 679
- [11] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 760
- [12] T. Palacin, H. I. Khanh, B. Jousset, P. Jegou, A. Filoramo, C. Ehli, D. M. Guldi, S. Campidell, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15394
- [13] R. M. Tromp, A. Afzali, M. Freitag, D. B. Mitzi, Z. H. Chen, *Nano Lett.* 8 (2008) 469
- [14] J. Zhou, H. Li, J. Lu, G. Luo, L. Lai, R. Qin, L. Wang, S. Nagase, Z. Gao, W. Mei, G. Li, D. Yu, S. Sanvito, *Nano Res.* 3 (2010) 296
- [15] J. F. Rochette, E. Sachera, M. Meunier, J. H. T. Luong, *Anal. Biochem.* 336 (2005) 305
- [16] B. S. Harrison, A. Atala, *Biomaterials* 28 (2007) 344
- [17] Y. Xian et al. *J. Chromatogr. B* 817 (2005) 239

-
- [18] Y. Zhang, Z. Hu, H. Qin, X. Wei, K. Cheng, F. Liu, R. Wu, H. Zou, *Anal. Chem.* (2012)
- [19] C. Uthaisar, V. Barone, *Nano Lett.* 10 (2010) 2836
- [20] D. Umadevi, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. C* 115(19) (2011) 9656
- [21] K.T. Chan, J.B. Neaton, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 235430
- [22] J. Zheng, Z. Ren, P. Gou, L. Fang, J. Fan, *Appl. Surf. Sci.* 258(5) (2011) 1651
- [23] H. Tachikawa, A. Shimizu, *J. Phys. Chem. B* 109(27) (2005) 13255
- [24] H. Liu, J.Y. Lee, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3034
- [25] H. Simchi, M. Esmaeilzadeh, M.H. Saani, *Physica E* 44 (2012) 1675.
- [26] Y. Jiang, T. Yuan, W. Sun, M. Yan, *Appl. Mat. Int.* [dx.doi.org/10.1021/am301788m](https://doi.org/10.1021/am301788m)
- [27] B. Peles-Lemli, P. Ács, L. Kollár, S. Kunsági-Máté, *Fuller. Nano. Car. Nanostruct.* 16 (2008) 247
- [28] B. Peles-Lemli, L. Kollár, S. Kunsági-Máté, *Fuller. Nano. Car. Nanostruct.* 18 (2010) 234
- [29] B. Peles-Lemli, G. Matisz, A. M. Kelterer, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 5898
- [30] H. Li, J.C. Nie, S. Kunsági-Máté, *Chem. Phys. Lett.* 492 (2010) 258.
- [31] J. C. Nie, H. Yamasaki, Y. Mawatari, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195421
- [32] J. C. Nie, Z. Y. Hua, Q. Y. Tu, H. Yamasaki, *Physica C* 1353 (2007) 460
- [33] S. Kunsági-Máté, J.C. Nie, *Surface Science* 604 (2010) 654
- [34] H. Li, A. Petz, H. Yan, J. C. Nie, S. Kunsági-Máté, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1480
- [35] H. Li, J. C. Nie, S. Kunsági-Máté, *Chem. Phys. Lett.* 531 (2012) 183
- [36] S. Y. Xie, X. B. Li, Y. Y. Sun, Y. L. Zhang, D. Han, W. Q. Tian et al. *Carbon* 52 (2013) 122
- [37] W. Zhu, A. Börjesson, K. Bolton, *Carbon* 48(2) (2010) 470
- [38] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 364
- [39] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 157
- [40] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J.

Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

[41] HyperChem Professional 7, HyperCube, 2002.

[42] T. Suzuki, T. Hasegawa, S. R. Mukai, H. Tamon, Carbon 41(10) (2003) 1933

[43] H. Tachikawa, A. Shimizu, J. Pow Sour 195(18) (2010) 6148

[44] T. Iyama, H. Kawabata, H. Tachikawa, Thin Sol Films 516 (2008) 2611

[45] H. Tachikawa, H. Kawabata Thin Sol Films 518 (2009) 873

[46] Z. Wang, Carbon 47 (2009) 3050

[47] H. Lee, S. Kim, J. Ihm, Y. W. Son, H. J. Choi, Carbon 49 (2011) 2300

[48] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Peles-Lemli Beáta egyetemi adjunktus asszonynak, a munkám során nyújtott segítségével.

Köszönetet mondok Dr. Kunsági-Máté Sándor tanszékvezető egyetemi docens úrnak (Pécsi Tudományegyetem, Általános és Fizikai Kémia Tanszék), hogy munkámat segítette és támogatta az elmúlt évben.

Köszönetet mondok Matisz Gergely tudományos segédmunkatárs úrnak (Pécsi Tudományegyetem, Általános és Fizikai Kémia Tanszék) az elméleti számítások során nyújtott technikai segítségével.

Köszönetet mondok Jia Cai Nie professzor úrnak (Beijing Normal University, Department of Physics) és Heng Li kutató úrnak (Xiamen University, Department of Physics) a munkám támogatásáért.