Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi
Sayı 25, S. 601-606, Ağustos 2021
© Telif hakkı EJOSAT'a aittir
Araştırma Makalesi

www.ejosat.com ISSN:2148-2683

European Journal of Science and Technology
No. 25, pp. 601-606, August 2021
Copyright © 2021 EJOSAT
Research Article

Mn Katkılı Grafen Yüzey Üzerinde NH_3 Olmadan NO'nun Katalitik İndirgenmesi: Bir Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Çalışması

Aykan Akça[1*]

[1*] Aksaray Üniversitesi, Sabire Yazıcı Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Aksaray, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-2517-765X)
aykanakca@aksaray.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 5 Mayıs 2021 ve Kabul Tarihi 4 Ağustos 2021)

(**DOI:** 10.31590/ejosat.933246)

ATIF/REFERENCE: Akça, A., (2021). Mn katkılı grafen yüzey üzerinde NH_3 olmadan NO'nun katalitik indirgenmesi: Bir yoğunluk fonksiyonel teorisi çalışması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (25), 601-606.

Öz

Nitrojen oksit (NO) fosil yakıtların yanması sonucunda ortaya çıkan önemli bir hava kirleticisidir. Katalitik olarak seçici katalizörler üzerinde NO indirgenme reaksiyonları yoluyla onun zararlı etkileri önemli ölçütlerde azaltılabilir. Mn katkılı grafen sistemler deneysel olarak sentezlenebilir ve nispeten az sayıda Mn (manganez) atomu kullanımı nedeniyle ilerleyen zaman içerisinde tek atom kristal yüzeylerine göre çok daha düşük maliyetli olması ön görülmektedir. Bu çalışmada Mn katkılı grafen yüzey üzerinde NO indirgenme reaksiyonu yoğunluk fonksiyonel teorisi yoluyla incelenmiştir. Mn katkılı grafen yüzeyin yapısal özellikleri bader yük analizi ve elektron yoğunluğu farkı haritası ile analiz edildi. NO indirgenmesi için, NO moleküllerinin farklı adsorpsiyon durumlarına göre iki farklı reaksiyon yolu düşünüldü. Bizim hesaplama sonuçlarımız göstermiştir ki, birinci reaksiyonu yolu üzerinde reaksiyon 0.27 eV ve 0.59 eV enerji bariyerleri ile iki geçiş durumu sonunda gerçekleşirken, diğer reaksiyon yolu 0.42 eV enerji bariyeri ile direkt olarak gerçekleşmektedir. Bu sonuçlar, her iki reaksiyon yolu üzerinde Mn katkılı grafen katalizörün yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Bu bilgiler, NO'nun uzaklaştırılması için grafen tabanlı malzemeler üzerinde farklı stratejiler geliştirmek için kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: NO indirgenme reaksiyonu, Mn katkılı grafen, Adsorpsiyon, Yoğunluk fonksiyonel teorisi.

Catalytic Reduction Of NO Without NH_3 On Mn Embedded Graphene: A Density Of Functional Theory Study

Abstract

Nitrogen oxide (NO) is an important air pollutant that occurs as a result of burning fossil fuels. Through NO reduction reactions on catalytically selective catalysts, its detrimental effects can be significantly reduced. Mn-doped graphene systems can be synthesized experimentally, and due to the use of relatively few Mn (manganese) atoms, it is anticipated that they will cost much less than single-atom crystal surfaces over time. In this study, NO reduction reaction on Mn doped graphene surface was investigated by density functional theory. The structural properties of the Mn-doped graphene surface were analyzed by bader charge analysis and electron density difference map. For the reduction of NO, two different reaction paths were considered according to the different adsorption conditions of NO molecules. Our calculation results showed that, on the first reaction path, the reaction takes place at the end of two transition states with energy barriers of 0.27 eV and 0.59 eV, while the other reaction path takes place directly with an energy barrier of 0.42 eV. These results showed that the Mn doped graphene catalyst has high catalytic activity on both reaction paths. This information can be used to develop different strategies on graphene-based materials for NO removal.

Keywords: NO reduction reaction, Mn embedded grafen, Adsorption, Density functional theory.

[*] Sorumlu Yazar: aykanakca@aksaray.edu.tr

1. Giriş

Endüstri ve sanayi alanlarında ihtiyaç duyulan enerjinin önemli bir kısmı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtların yanma reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan zehirli gazlar azot oksit (NO_x), asit yağmuru ve ozon tabakasının delinmesi gibi önemli çevresel sorunlara neden olmaktadır. Özellikle kömürle çalışan güç santrallerinden çevreye salınan NO_x türü gazlar çevresel kirliklerin ana kaynağı olarak gösterilmektedir (Yang ve ark., 2019). NO bilinen adıyla nitrojen oksit, NO_x türlerinin ana bileşiğidir. Fosil yakıtların oldukça sık kullanıldığı endüstriyel süreçler ve taşıtlar yoluyla doğaya salınan NO_x miktarı düşünüldüğünde, NO bileşiğinin doğadan uzaklaştırılması son derece önemlidir.

Elektrokimyasal indirgeme ve amonyak (NH_3) ve N_2O'ya dönüşüm yoluyla, nitrojen oksit emisyonun azaltılması en umut vaat edici çözümler olarak görünmektedir (Gao ve ark., 2017). NO'nun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu farklı metal elektrotlar üzerinde araştırılmıştır. Greeley ve ark. Pt(100) ve Pt(111) yüzeyleri üzerinde NO elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu detaylı bir şekilde incelenmişlerdir. Onların elde ettikleri sonuçlar göstermiştir ki, Pt (Platin) tabanlı katalizörler NO elektrokimyasal reaksiyonu üzerinde yüksek performans sergileseler de, yüksek reaksiyon sıcaklığı Pt bazlı katalizörlerin kullanılabilirliğini engellemektedir (Chun ve ark., 2017). Bu nedenle son zamanlarda bilimsel çalışmaların önemli bir kısmı NO'nun NH_3 ve N_2O'a dönüştürülmesi üzerine odaklanmıştır. (Saeidi ve ark., 2021). NO indirgenme reaksiyonu Pd(111) (Huai ve ark., 2015), nobel metals (Taylor ve ark., 1980), gümüş/alüminyum ve gümüş–altın/alüminyum (Seker ve ark., 1999] gibi çeşitli katalizör yoluyla incelenmiştir. Ancak bu malzemeler yüksek maliyetli katalizör veya katalizör gruplarıdır.

Son yıllarda grafen tabanlı malzemeler fiziksel, kimyasal ve yüksek katalitik aktivelerinden dolayı eşsiz özelliklere sahiptir. Ayrıca bu malzemeler deneysel olarak sentezlenebilmektedir ve grafen tabaka üzerinde oluşturulan kusurlu bölgelere sadece birkaç geçiş metal atomunun katkılanması katalizör maliyetlerini önemli ölçütlerde düşürmektedir (Lu ve ark., 2009; Zhou ve ark., 2011). Buna ilaveten metal katkılanması yüzey merkezinde kısmi bir yük bölgesinin oluşmasına neden olur ve bu bölge kimyasal reaksiyonlarda kilit rol üstlenmektedir. Bu nedenle birçok kimyasal reaksiyon çalışmasında grafen yüzeyler kullanılmıştır (Karaman ve ark., 2020; Özcan ve ark., 2020; Karaman ve ark., 2020; Akça ve ark., 2021; Karaman ve ark., 2021). Saeidi ve ark. Si-N4 gömülü grafen üzerinde NO elektrokimyasal reaksiyonu araştırmışlardır. Onların sonuçları göstermiştir ki, NO elektrokimyasal reaksiyonu üzerinde Si-N4 yüzeyi yüksek katalitik performans sergilemektedir. Sadece HNO molekülü 0.56 eV ile küçük bir sınırlayıcı potansiyele sahiptir. Buna rağmen Si-N_4 yüzeyi NH_3 üretimi için önemli bir katalizör adayıdır (Saeidi ve ark., 2021). Zhang ve ark. kusursuz grafen'den elde ettikleri char model yüzeye Ca (kalsiyum) atom katkılanması yoluyla NO indirgenme reaksiyonu incelemişlerdir. Onlar NO indirgenme reaksiyonu boyunca Ca atomunun N_2 molekülünün yüzeyden uzaklaştırılması ve N-N bağlarının oluşumunda katalitik aktivite segilediğini bildirmişlerdir (Zhang ve ark., 2020). Maitarad ve ark. silikon-katkılı-nitrojen koordinasyonlu grafen üzerinde NO indirgenme reaksiyonu yoğunluk fonksiyonel teorisi yoluyla araştırmışladır. Sadece Si (silikon) veya N (nitrojen) ile koordine edilmiş yüzeylere göre, silikon ve nitrojen koordinasyonlu grafenin NO indirgenme reaksiyonu üzerinde daha yüksek katalitik aktivite sergilediğini bildirmişlerdir. Ayrıca NO indirgenme reaksiyonu O_2 varlığında kolay bir şekilde gerçekleşmektedir (Maitarad ve ark., 2020). Esrafili ve ark. Nitrojen katkılı grafen üzerine NO indirgenme reaksiyonunu CO yoluyla incelemişlerdir. Onlar NO moleküllerinin indirgenme reaksiyonu üzerinde CO_2 reaksiyon adımının genel reaksiyonun hız belirleyici adımı olduğunu bildirmişlerdir. (Esrafili ve Saeidi, 2017). Esrafili, silisyum katkılı boron nitrit nanotabaka üzerinde NO indirgenme reaksiyonunu araştırmıştır. Silisyum katkılı boron nitrit nanotabaka üzerinde NO sadece 0.39 eV'lik bir aktivasyon bariyeri ile N_2O'a dönüşmektedir (Esrafili, 2018). Esrafili ve ark. Al (Alüminyum) ve P (Fosfor) katkılı hekzagonel boron nitrit üzerinde NO'nun N_2O'a dönüşüm reaksiyonu incelemişlerdir. Onların elde ettikleri sonuçlar göstermiştir ki, NO parçalanması her iki yüzey üzerinde dimer mekanizma yoluyla N_2O'a kolay bir şekilde indirgenebilmektedir. Ayrıca onlar NO'nun N_2O'a dönüşümü için, Al katkılı hekzagonel boron nitrit tabakasının P katkılı hekzagonel boron nitrit tabakaya göre daha yüksek katalitik aktivite sergilediğini bildirmişlerdir (Esrafili ve ark., 2019). Yang ve ark. tek atom demir grafen üzerinde NO indirgenme reaksiyonunu NH_3 etkisi ihmal edilerek araştırmışladır. Bu çalışmada NO indirgenme reaksiyonu 0.81 eV bir aktivasyon enerjisine sahiptir. Ayrıca NO katalitik indirgenme reaksiyonu termodinamik olarak favoridir ve reaksiyon ekzotermik olarak gerçekleşmiştir (Yang ve ark., 2019). Literatürde tek atom grafen yüzeyler üzerinde bizim bildiğimiz başka bir çalışma bulunmamaktadır. Son yıllarda Mn katkılı grafen yüzey farklı kimyasal reaksiyonlar üzerinde gösterdiği yüksek katalitik aktiviteden dolayı ön plana çıkmıştır (Yang ve ark., 2020; Song ve ark., 2012; Jiang ve ark., 2018; Impeng ve ark., 2019). Bu çalışmada NO indirgenme reaksiyonu Mn katkılı grafen yüzey üzerinde yoğunluk fonksiyonel teorisi yoluyla incelenmiştir. Öncelikle Mn katkılı grafen yüzeyin en kararlı geometrik yapısı inşa edilmiştir. Sonra bader yük analizi yoluyla, metal ve komşu karbon atomları arasında yük değerleri elde edilmiş ve yük yoğunluğu bölgeleri elektron yoğunluk farkı haritası yoluyla gösterilmiştir. Son olarak reaksiyon mekanizmasını oluşturan atomik ve moleküler yapıların adsorpsiyon çalışması yapıldı ve reaksiyon mekanizması CINEB metodu yoluyla analiz edildi.

2. Materyal ve Metot

2.1. Hesaplama yöntemi

Bu makalede elde edilmiş tüm veriler yoğunluk fonksiyonel teori tabanlı Quantum Espresso 6.3 kodu ile hesaplandı (Giannozzi ve ark., 2009a; Giannozzi ve ark., 2009b). GGA_PBE değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak seçildi (Monkhorst ve Pack, 1976). Valans ve çekirdek arasındaki etkileşmeleri tanımlamak için PAW potansiyeli kullanıldı (Kresse ve Joubert, 1999). Veri analizleri boyunca, düzlem dalga genişletmeleri (Cutoff) 70 Ry ve kinetik kesilim enerji terimi 700 Ry olarak alındı. Atomik ve moleküler yapılar ile yüzey arasındaki zayıf etkileşmeler için Grimme-D2 terimi sistem içerisinde tanımlandı (Grimme ve ark., 2010). Geometrik optimizasyonların yeterli doğruluğunu sağlayabilmek için kuvvet ve enerji yakınsatma kriterleri sırasıyla $1x10^{-5}$ Ry/atom ve $1x10^{-6}$ Ry/atom alındı. Tüm hesaplamalarda ve bader yük analizleri için sırasıyla 4x4x1 ve 14x14x1 Monkhorst-Pack k-nokta seti kullanıldı. Atomik ve moleküler yapıların gaz fazındaki toplam enerji hesaplamaları için 15 $Å^3$ yan uzunluğa sahip üç boyutlu kutu seçildi. Hedeflenen sistem içeresinde tüm kısmı yük yoğunluğu hesaplamaları bader yük analiz programı yoluyla elde edildi (Henkelman ve ark.,

2006). Elektron yoğunluk farkı haritalarının elde edilmesi için VESTA programı kullanıldı. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}) hesaplamaları aşağıda verilmiş denklem yoluyla hesaplandı.

$$E_{ads}=E_{adsorbat/yüzey}-(E_{yüzey}+E_{adsorbat})$$

Burada, $E_{adsorbat/yüzey}$; atomik veya moleküler yapılar (adsorbat) ile yüzey etkileşmesi sonucunda elde edilmiş toplam enerji, $E_{yüzey}$; optimize edilmiş Mn grafen yüzeyin toplam enerjisi ve $E_{adsorbat}$; adsorbat yapıların üç boyutlu kutu içerisinde elde edilmiş gaz fazındaki toplam enerjilerini göstermektedir.

Reaksiyon adımları arasındaki geçiş durum hesaplamaları için (Nudged elastic band) NEB metodu kullanıldı (Jonsson ve ark., 1998). Aktivasyon enerjisi değerleri ve geçiş durum geometrileri CI-NEB (Climbing İmage-Nudged Elastic Band) yoluyla elde edildi (Henkelman ve ark., 2000).

Reaksiyon (E_R) ve aktivasyon enerjisi (E_A) hesaplamaları denklem (2,3) kullanılarak hesaplandı.

$$E_R=E_{BD}-E_{SD} \quad (2)$$

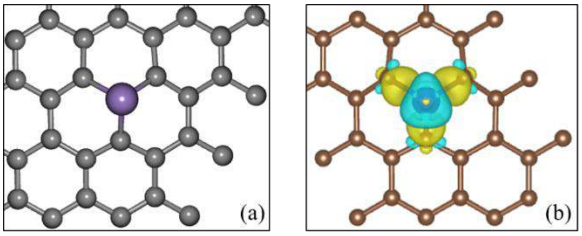
$$E_A=E_{GD}-E_{BD} \quad (3)$$

Burada E_R ve E_A sırasıyla reaksiyon ve aktivasyon enerjilerini göstermektedir. E_{BD} ve E_{SD} sırasıyla bir reaksiyon adımının başlangıç ve son durum geometrilerinin toplam enerjilerini göstermektedir. E_{GD} ise E_{BD} ve E_{SD} arasındaki geçiş durum enerji değeridir. Optimizasyon sonrasında elde edilen son görüntüler ve bağ uzunlukları için sırasıyla Burai ve Avogadro (Hanwell ve ark., 2012) programları kullanıldı.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Mn katkılı grafen yüzey geometrisi ve elektron yoğunluk farkı haritası

Bu çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisi tabanlı önerilen model ve yöntemlerin yeterli doğruluğunu sağlamak için, Mn katkılı grafen (MnG) yüzeyin en kararlı geometrik yapısı araştırıldı. Öncelikle en yakın karbon karbon arasındaki mesafe 1.42 Å olan (Yang, 2009) ve 32 karbon atomundan oluşan 3×3 grafen tabakası inşa edildi. Grafen tabakanın merkezinde bulunan karbon atomunun çıkarılıp yerine Mn atomunun katkılanması ile MnG yüzey elde edildi ve Şekil 1a'da gösterildi.



Şekil 1. (a) Mn katkılı grafen yüzey ve (b) Mn katkılı grafen yüzeyin elektron yoğunluk farkı haritasının (±0.004 au) üstten görünüşü.

Optimize edilmiş MnG yüzey için elde edilmiş bazı önemli parametreler Tablo 1'de verildi. Bizim elde ettiğimiz sonuçlar literatürde daha önce yapılmış çalışma ile tutarlıdır (Krasheninnikov ve ark., 2009).

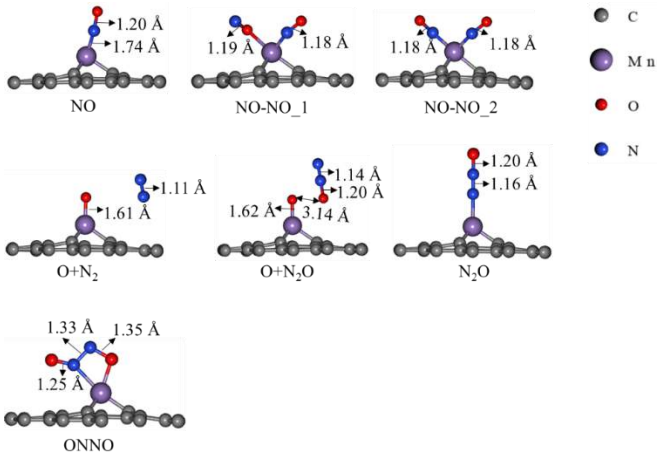
Tablo 1. Optimize edilmiş Mn katkılı grafen yüzeyin fiziksel parametreleri

Paramereler	Bu çalışmada	Literatürde
Yükseklik-(Å)	1.3	1.3
Bağ uzunlukları (Å) (Mn-C)	1.83	1.84
Manyetik moment (μ_B)	3	3
Adsorpsiyon enerjisi (E_B) (eV)	-6.42	-6.48

Buna ilaveten, bader yük analizi yoluyla en yakın karbon atomları ve Mn arasındaki kısmi yük değerleri hesaplamıştır. Yük geçişlerine bağlı olarak elde edilen elektron yoğunluk farklı (EYF) haritası Şekil 1b'de gösterildi. EYF haritası üzerinde görülen sarı ve mavi bölgeler sırasıyla kazanılan ve kaybedilen elektron alanlarını göstermektedir. Şekil 1b'de görüldüğü gibi, Mn ve en yakın karbon atomları arasındaki sarı bölgeler güçlü bir kimyasal bağlanmayı işaret etmektedir. EYF haritası üzerinde görülen mavi bölgeler Mn atomundan karbon atomlarına doğru elektron geçişi sonrasında Mn atomu civarında biriken pozitif yük yoğunluğu bölgelerini göstermektedir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlara göre, Mn atomu üzerinde +0.81|e| bir pozitif yük yoğunluğu oluşmaktadır. Bu yük yoğunluğu bölgesi bir katalizörün seçiciliği ve katalitik aktivite tayininin belirlenmesinde kilit rol üstlenmektir.

3.2. Mn katkılı grafen yüzey üzerinde NO ve N_2O moleküllerinin adsorpsiyon mekanizması

Bir katalizör yüzeyi üzerinde farklı potansiyel çekim alanlarına sahip adsorpsiyon bölgeleri bulunmaktadır. Atomik veya moleküler yapıların yüzey üzerindeki en kararlı adsorpsiyon bölgelerinin bulunması katalizör seçiciliği ve aktivitesi için oldukça önemlidir. Bu bölümde MnG yüzey üzerinde NO molekülün farklı adsorpsiyon doğası araştırıldı. Optimizasyon sonrasında tüm yapılar için elde edilmiş en kararlı adsorpsiyon geometrileri Şekil 2'de gösterildi.



Şekil 2. Mn katkılı grafen yüzey üzerinde N_2O ve NO için farklı adsorpsiyon geometrilerinin yandan görünüşü

N_2O için, N_2O molekülü yüzeye moleküler bir şekilde bağlanmak yerine N_2 ve O (oksijen) ara durum moleküllerine direkt olarak parçalanmayı tercih eder. N-N-O bağından kopan O atomu Mn atomuna bağlanmayı tercih ederken, N_2 molekülü yüzeye zayıf etkileşmeler yoluyla bağlanmıştır. MnG yüzey üzerinde N_2+O ikili adsorpsiyon geometrisi Şekil 2'de

gösterilmiştir. Mn-O ve N-N arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1.61 Å ve 1.11 Å elde edildi. Ayrıca N_2+O için elde edilmiş adsorpsiyon enerjisi -5.34 eV bulundu.

NO için, NO molekülü yüzeye N (azot) tarafından bağlanmayı tercih etmektedir. Yüzey ile etkileşen NO için elde edilen adsorpsiyon enerjisi -2.01 eV'dir. Ayrıca N-O ve Mn-O arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1.20 Å ve 1.74 Å bulundu.

Yüzey üzerinde NO molekül sayısı artırıldığında NO-NO için iki farklı adsorpsiyon geometrisi düşünüldü.

Birinci adsorpsiyon geometrisi NO moleküllerinden birinin yüzeye N tarafından ve diğerinin ise O tarafından bağlandığı durumu (NO_NO_1) göstermektedir. Yüzey üzerinde NO_NO_1 geometrisi için elde edilen adsorpsiyon enerjisi -2.30 eV elde edildi. Ayrıca N-O ve N-O arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1.18 Å ve 1. 19 Å bulundu.

İkinci adsorpsiyon geometrisi her iki NO molekülünün yüzeye N tarafından bağlı olduğu durumu gösterir. Bu geometri NO_NO_2 olarak Şekil 2'de gösterilmiştir. NO moleküllerinin her ikisi de N tarafından yüzeye bağlandığında bu geometri için elde edilen adsorpsiyon geometrisi -3.39 eV elde edildi. Ayrıca yüzey üzerinde N-O arasındaki bağ uzunlukları 1.18 Å bulundu.

ONNO molekülü yüzeye O ve N tarafından adsorbe tercih etmektedir. Mn takılı grafen yüzey üzerinde optimize olmuş ONNO molekülünün adsorpsiyon enerjisi -2.14 eV elde edildi. O-N, N-N ve N-O arasındaki ba uzunlukları sırasıyla 1.13 Å, 1.33 Å ve 1.35 Å olarak hesaplandı.

N_2O+O için, MnG yüzey üzerinde 2NO molekülünün etkileşmesi yoluyla N_2O+O ikili adsorpsiyon geometrisi ortaya çıkmaktadır. Bu geometri Şekil 2'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon boyunca O atomu yüzey üzerinde Mn atomuna bağlanmayı tercih ederken N2O molekülü O atomundan 3.14 Å uzaklıktadır. N_2O+O için hesaplanan adsorpsiyon geometrisi -5.36 eV elde edildi.

3.3. Mn katkılı grafen yüzey üzerinde NO indirgenme reaksiyon mekanizması

MnG yüzey üzerinde NO indirgenme reaksiyonu için iki olası reaksiyon yolu düşünüldü. Reaksiyon mekanizması aşağıda denklem (1-2)'de verilmiştir.

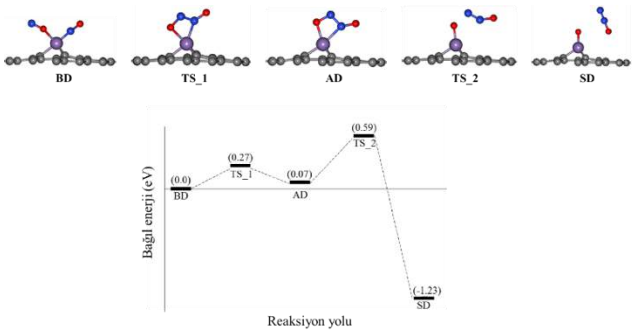
$$NO+NO_1 \rightarrow O\text{-}N\text{-}N\text{-}O \rightarrow N_2O + O \quad (1)$$

$$NO+NO_2 \rightarrow N_2O + O \quad (2)$$

Her iki reaksiyon yolu Langmuir − Hinshelwood modeline göre düşünüldü. Bu modele göre reaksiyona giren ürünler yüzeye kimyasal olarak bağlı durumdadırlar. Bu neden yüzey üzerinde NO molekülünün farklı bağlanma durumlarına göre iki reaksiyon yolu CINEB metodu yoluyla araştırılmıştır.

3.3.1. NO+NO_1→ N_2O +O reaksiyonu

MnG yüzey üzerinde NO+NO_1'den N2O+O indirgenmesi iki reaksiyon adımı altında incelendi. Genel reaksiyon mekanizması ve elde edilen sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir. Reaksiyonun birinci adımı için, Şekil 2'de gösterilen NO+NO_1 geometrisi reaksiyonun başlangıç durumu (BD) olarak düşünüldü. Yüzey üzerinde N-N bağlarının etkileşmesi sonucunda ONNO ara durum (AD) molekülü ortaya çıkmaktadır (Şekil 2). Birinci geçiş durumunda (GD1), NO moleküllerinin N atomları birbirlerine doğru hareket eder. Geçiş anında O-N, N-N ve N-O arasındaki bağ uzunlukları 1.31 Å, 1.36 Å ve 1.25 Å elde edildi. Bu reaksiyon adımının gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji bariyeri 0.27 eV elde edildi. Ayrıca reaksiyon enerjisinin +0.07 eV bulunması, bu reaksiyon adımının endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

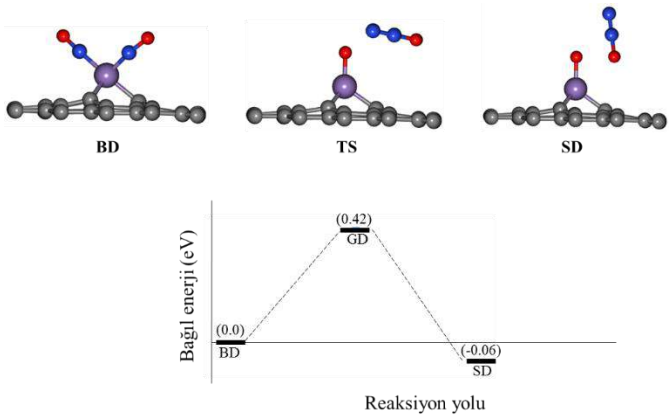


Şekil 3. Mn katkılı grafen yüzey üzerinde NO+NO_1→ N_2O+O reaksiyonu için tüm olası durumların yandan görünüşü ve bağıl enerji diyagramı

İkinci reaksiyon adımı için, birinci reaksiyon adımı sonunda elde edilen ara durum molekülü ONNO bir sonraki reaksiyonun başlangıç durumu olarak düşünüldü. Molekülden tek bir oksijen atomunun koparılması yoluyla elde edilen N_2O+O reaksiyonun son durum olarak belirlendi. İkinci geçiş durumunda (GD2), O-N atomu arasındaki bağ uzunluğu 1.68 Å elde edildi. Son durumda yüzeye adsorbe olmuş O atomu ile N_2O arasındaki uzaklık 2.95 Å olarak hesaplandı. MnG yüzey üzerinde bu reaksiyon adımının gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji bariyeri 0.59 eV elde edildi. Reaksiyon adımı için -1.23 eV bulunan pozitif reaksiyon enerjisi değeri, reaksiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

3.3.2. NO+NO_2→ N_2O +O reaksiyonu

Bu reaksiyon adımı için, MnG yüzey üzerinde optimize edilmiş NO+NO_2 geometrisi reaksiyonun başlangıç durumu olarak düşünüldü. CINEB metodu yoluyla elde edilen bağıl enerji diyagramı ve reaksiyon yolu Şekil 4'de gösterildi.



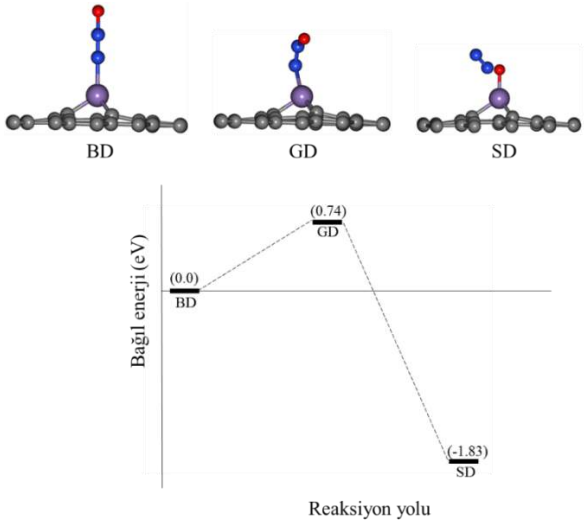
Şekil 4. Mn katkılı grafen yüzey üzerinde NO+NO_2→ N_2O+O reaksiyonu için tüm olası durumların yandan görünüşü ve bağıl enerji diyagramı

Reaksiyon sonunda elde edilen N_2O+O konfigürasyonu reaksiyonun son durumu olarak belirlendi. Geçiş durumunda, O-N bağı parçalanır ve N atomu diğer NO molekülene doğru hareket eder. Buna ilaveten geçiş anında O-N ve O-N_2O arasındaki mesafeler sırasıyla 1.20 Å ve 3.34 Å elde edildi. Son durumda O atomu Mn atomuna adsorbe olmayı tercih ederken N_2O molekülü yüzeyden uzaklaşır. NO+NO_2→ N_2O+O reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi 0.42 eV

hesaplandı. Ayrıca reaksiyon enerjisinin -0.06 eV bulunması, bu reaksiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

3.4. Mn katkılı grafen yüzey üzerinde N_2O parçalanması

Bölüm 3.3.1. ve 3.3.2. elde edilen sonuçlara göre reaksiyon sonunda N_2O molekülü ortaya çıkmaktadır. Bu bölümde MnG yüzey üzerinde N_2O parçalanması araştırıldı. N_2O parçalanması için iki olası reaksiyon yolu düşünüldü. N_2O molekülü yüzeye O tarafından yaklaştırılırsa direkt olarak bariyersiz bir şekilde O+N_2 parçalanmaktadır. Ancak N_2O molekülü yüzeye N tarafından yaklaştırılırsa bir parçalanma reaksiyonu gerçekleşir. Bu durumda Şekil 5'de gösterilen N_2O (BD) ve O+N_2 (SD) konfigürasyonları sırasıyla reaksiyonun başlangıç durumu ve son durumu olarak düşünüldü. Geçiş durum geometrisi ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'de ayrıca verildi.



Şekil 5. Mn katkılı grafen yüzey üzerinde $N_2O \rightarrow N_2+O$ reaksiyonu için tüm olası durumların yandan görünüşü ve bağıl enerji diyagramı

Parçalanma boyunca, N-N-O moleküler yapından O atomu ayrılır ve yüzey üzerindeki Mn atomuna adsorbe olur daha sonrasında ise N_2 yüzeyden uzaklaşır. Geçiş anında N_2 ile O arasındaki mesafe 1.24 Å elde edildi. Bizim hesaplamalarımıza göre, $N_2O \rightarrow N_2+O$ reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi 0.74 eV hesaplandı. Ayrıca reaksiyon enerjisinin -1.83 eV bulunması, bu reaksiyon adımının ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

4. Sonuç

Bu çalışmada MnG üzerinde NO indirgenme reaksiyonu yoğunluk fonksiyonel teorisi yoluyla incelendi. MnG yüzeyin yük yoğunluğu bader yük analizi ile araştırıldı ve yük dağılımı elektron yoğunluğu farkı haritası üzerinde gösterildi. Elde edilen sonuçlara göre Mn ve en yakın karbon atomları arasında güçlü bir kimyasal etkileşme oluşmaktadır. Buna ilaveten Mn üzerinde önemli bir pozitif yük yoğunluğunun biriktiği tespit edilmiştir. NO indirgenme reaksiyonu için iki farklı reaksiyon yolu önerilmiş ve bizim çalışma sonuçlarımız göstermiştir ki, birinci reaksiyon yolu NO+NO_1 → GD1 → O-N-N-O → GD2 →N_2O+O için ihtiyaç duyulan enerji bariyerleri GD1 ve GD2 değerleri sırasıyla 0.27 eV ve 0.59 eV elde edilmiştir. Diğer reaksiyon yolu NO+NO_2 → GD1 → N_2O+O için ihtiyaç duyulan enerji bariyeri ise 0.42 eV hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, MnG yüzey üzerinde NO indirgenmesi için minimum enerjili reaksiyon yolu NO+NO_2 → GD1 → N_2O+O reaksiyonudur. Ayrıca MnG yüzey üzerinde N_2O parçalanma reaksiyonu araştırılmıştır. Bizim hesaplama sonuçlarımız göstermiştir ki, MnG yüzey üzerinde N_2O → GD1 → N_2+O reaksiyonu 0.74 eV'lik bir enerji bariyerinin aşılması ile gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar NO indirgenme reaksiyonu için MnG'in ideal bir katalizör adayı olduğunu göstermiştir.

5. Teşekkür

Bu çalışmada bildirilen sayısal hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, yüksek performans ve Grid Bilgi İşlem Merkezi'nde (TRUBA kaynakları) gerçekleştirilmiştir.

Kaynakça

Akça, A., Karaman, O., Karaman, C. (2021). Mechanistic Insights into Catalytic Reduction of N2O by CO over Cu-Embedded Graphene: A Density Functional Theory Perspective. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 10(4):041003.

Chun, H. J., Apaja, V., Clayborne, A., Honkala, K., Greeley, J., (2017). Atomistic insights into nitrogen-cycle electrochemistry: A combined DFT and kinetic Monte Carlo analysis of NO electrochemical reduction on Pt (100). ACS Catalysis, 7(6):3869-3882.

Esrafili, M.D., (2018). NO reduction by CO molecule over Si-doped boron nitride nanosheet: a dispersion-corrected DFT study. Chemical Physics Letters, 695:131-137.

Esrafili, M.D., Asadollahi, S., Heydari, S., (2019). A DFT study on NO reduction to N2O using Al-and P-doped hexagonal boron nitride nanosheets. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 89:41-49.

Esrafili, M.D., Saeidi, N., (2017). Catalytic reduction of NO by CO molecules over Ni-doped graphene: a DFT investigation. New Journal of Chemistry, 41(21):13149-13155.

Impeng, S., Junkaew, A., Maitarad, P., Kungwan, N., Zhang, D., Shi, L., Namuangruk, S., (2019). A MnN4 moiety embedded graphene as a magnetic gas sensor for CO detection: A first principle study. Applied Surface Science, 473:820-827.

Gao, F., Tang, X., Yi, H., Zhao, S., Li, C., Li, J., Meng, X., (2017). A review on selective catalytic reduction of NOx by NH3 over Mn–based catalysts at low temperatures: catalysts, mechanisms, kinetics and DFT calculations. Catalysts, 7(7):199.

Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., Baroni, S., (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. Journal of Physics: Condensed Matter, 29(46):465901.

Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Wentzcovitch, R.M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of physics: Condensed matter, 21(39):395502.

Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. The Journal of chemical physics, 132(15):154104.

Hanwell, M.D., Curtis, D.E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T., Zurek, E., Hutchison, G.R., (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. Journal of cheminformatics, 4(1):1-17.

Henkelman, G., Uberuaga, B. P., Jónsson, H., (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. The Journal of chemical physics, 113(22):9901-9904.

Huai, L. Y., He, C. Z., Wang, H., Wen, H., Yi, W. C., & Liu, J. Y., (2015). NO dissociation and reduction by H2 on Pd (1 1 1): A first-principles study. Journal of Catalysis, 322:73-83.

Jiang, Q., Zhang, J., Ao, Z., Huang, H., He, H., Wu, Y., (2018). First principles study on the CO oxidation on Mn-embedded divacancy graphene. Frontiers in chemistry, 6:187.

Jónsson, H., Mills, G., Jacobsen, K.W., (1998). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions.

Karaman, C., Bayram, E., Karaman, O., & Aktaş, Z. (2020). Preparation of high surface area nitrogen doped graphene for the assessment of morphologic properties and nitrogen content impacts on supercapacitors. Journal of Electroanalytical Chemistry, 868, 114197.

Karaman, C., Aktaş, Z., Bayram, E., Karaman, O., & Kızıl, Ç. (2020). Correlation between the Molecular Structure of Reducing Agent and pH of Graphene Oxide Dispersion on the Formation of 3D-Graphene Networks. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 9(7), 071003.

Karaman, C. (2021). Orange Peel Derived-Nitrogen and Sulfur Co-doped Carbon Dots: a Nano-booster for Enhancing ORR Electrocatalytic Performance of 3D Graphene Networks. Electroanalysis, 33, 1356-1369.

Krasheninnikov, A.V., Lehtinen, P.O., Foster, A.S., Pyykkö, P., Nieminen, R.M., (2009). Embedding transition-metal atoms in graphene: structure, bonding, and magnetism. Physical review letters, 102(12):126807.

Kresse, G., Joubert, D., (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Physical review b, 59(3):1758.

Lu, Y.H., Zhou, M., Zhang, C., Feng, Y.P., (2009). Metal-embedded graphene: a possible catalyst with high activity. The Journal of Physical Chemistry C, 113(47):20156-20160.

Luo, M., Liang, Z., Chen, M., Peera, S.G., Liu, C., Yang, H., Liang, T. (2020). Catalytic oxidation mechanisms of carbon monoxide over single-and double-vacancy Mn-embedded graphene. New Journal of Chemistry, 44(22):9402-9410.

Maitarad, P., Junkaew, A., Promarak, V., Shi, L., Namuangruk, S., (2020). Complete catalytic cycle of NO decomposition on a silicon-doped nitrogen-coordinated graphene: Mechanistic insight from a DFT study. Applied Surface Science, 508:145255.

Monkhorst, H.J., Pack, J.D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. Physical review B, 13(12):5188.

Özcan, N., Karaman, C., Atar, N., Karaman, O., & Yola, M. L. (2020). A Novel Molecularly Imprinting Biosensor Including Graphene Quantum Dots/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composite for Interleukin-6 Detection and Electrochemical Biosensor Validation. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 9(12), 121010.

Saeidi, N., Esrafili, M. D., Sardroodi, J.J., (2021). NO electrochemical reduction over Si-N4 embedded graphene: A DFT investigation. Applied Surface Science, 544: 148869.

Seker, E., Cavataio, J., Gulari, E., Lorpongpaiboon, P., Osuwan, S., (1999). Nitric oxide reduction by propene over silver/alumina and silver–gold/alumina catalysts: effect of preparation methods. Applied Catalysis A: General, 183(1):121-134.

Song, E.H., Yan, J.M., Lian, J.S., Jiang, Q., (2012). External electric field catalyzed N2O decomposition on Mn-embedded graphene. The Journal of Physical Chemistry C, 116(38):20342-20348.

Taylor, K. C., Schlatter, J.C., (1980). Selective reduction of nitric oxide over noble metals. Journal of Catalysis, 63(1):53-71.

Yang, C.K., (2009). A metallic graphene layer adsorbed with lithium. Applied Physics Letters, 94(16):163115.

Yang, W., Gao, Z., Liu, X., Ma, C., Ding, X., Yan, W., (2019). Directly catalytic reduction of NO without NH3 by single atom iron catalyst: A DFT calculation. Fuel, 243:262-270.

Zhang, X., Xie, M., Wu, H., Lv, X., Zhou, Z., (2020). DFT study of the effect of Ca on NO heterogeneous reduction by char. Fuel, 265:116995.

Zhou, M., Lu, Y. H., Cai, Y. Q., Zhang, C., Feng, Y.P., (2011). Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: a search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors. Nanotechnology, 22(38):385502.