

تأثیر کاستی جای شناختی بر ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن اتم ایتیریم نشان دار شده بر روی گرافن متخلخل

فاطمه یساره^۱، علی کاظم پور^{۲*}، رضا بهجت منش اردکانی^۳

۱- دانشجوی دکتری شیمی فیزیک، دانشگاه پیام نور، اردکان، ایران

۲- استادیار فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

۳- استاد شیمی فیزیک، دانشگاه پیام نور، اردکان، ایران

پیام نگار: kazempour@pnu.ac.ir

چکیده

ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن با استفاده از اتم ایتیریم (Y) نشان‌دار شده بر روی گرافن متخلخل (PG)^۱ از راه محاسبات نظریه^۲ تابعی چگالی (DFT) بررسی شد. در این بررسی از گرافن متخلخل به دلیل تقارن جای شناختی استفاده شد. محاسبات نشان داد که پایدارترین مکان برای جذب اتم ایتیریم روی گرافن متخلخل، مرکز حلقه^۳ هگزگونال کربن است. سازوکارهای قطبش و پیوندزنی، هردو به جذب اتم ایتیریم روی گرافن‌های متخلخل کمک می‌کنند. تجزیه و تحلیل چگالی بار، نشان داد که حضور اتم ایتیریم در مقایسه با افزایش اندازه منافذ، نقش مؤثرتری در افزایش انرژی جذب مولکول هیدروژن دارد. در مقایسه با جذب مولکول هیدروژن روی گرافن خالص، کاستی جای شناختی مانند تخلخل می‌تواند حالت رسانایی بیشتری در سطح انرژی فرمی ایجاد کند و جذب مولکول هیدروژن روی گرافن متخلخل افزایش می‌یابد. حداکثر چهار مولکول هیدروژن می‌توانند روی سامانه Y-PGs جذب شوند. بیشترین میانگین انرژی جذب مربوط به گرافن متخلخل با اندازه منافذ بزرگتر با میانگین انرژی جذب ۰/۵۱۳ الکترون ولت است.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۳/۰۲

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۲۸

شماره صفحات: ۶ تا ۱۵

کلیدواژه‌ها: گرافن متخلخل،

ذخیره‌سازی هیدروژن، نظریه

تابعی چگالی (DFT)

۱. مقدمه

فسیلی هستند. در میان بررسی‌ها، هیدروژن به دلیل فراوانی، پاکیزگی و چگالی بالای انرژی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲]. اما با وجود برتری‌های زیاد مانع اصلی استفاده از هیدروژن، ذخیره‌سازی آن است [۳]. هیدروژن می‌تواند به صورت گاز فشرده^۲، مایع یا به صورت شیمیایی و فیزیکی بر روی مواد جامد ذخیره شود. تحقیقات نشان داده که انرژی جذب مناسب برای ذخیره‌سازی هیدروژن در محدوده ۰/۲- تا ۰/۷- الکترون ولت است. از این رو از

باتوجه به رشد روزافزون جمعیت، کاهش سوخت‌های فسیلی و مهم‌تر از همه پراکنش گازهای گلخانه‌ای، گسترش منابع انرژی پاک ضروری است [۱]. بسیاری از کشورهای گسترش یافته به دنبال منابع تجدیدپذیر جایگزین برای کاهش وابستگی کلی به سوخت‌های

* یزد، شاهپور، دانشگاه یزد، پژوهشکده پوشش‌های نانو

1. Porous Graphene
2. Density Functional Theory

کربن است و حداکثر چهار مولکول هیدروژن در اطراف اتم اسکاندیم با میانگین انرژی جذب، $0/429$ - الکترون ولت جذب می‌شود. باوجود اینکه مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده، اما مطالعه بر روی اندازه متفاوت گرافن متخلخل و نقش آن‌ها در ذخیره‌سازی هیدروژن انجام نشده است. تحقیق پیش رو با هدف شناسایی مواد جدید با قابلیت ذخیره‌سازی انجام شده است. در این تحقیق چهار اندازه متفاوت گرافن متخلخل بررسی و میزان ذخیره‌سازی هیدروژن با استفاده از نظریه تابعی چگالی حساب شد. سازوکارهای برهمکنش بین اتم ایتیریم و گرافن‌های متخلخل بررسی شد و توانایی جذب مولکول هیدروژن با استفاده از اختلاف چگالی بار و چگالی حالت جزئی برای به دست آوردن بهترین ساختار برای ذخیره‌سازی هیدروژن بررسی شد. به منظور بررسی نقش اتم ایتیریم در میزان ذخیره‌سازی هیدروژن، انرژی جذب مولکول هیدروژن در غیاب اتم ایتیریم نیز کاوش شده است.

۲. بخش نظری

۲-۱ جزئیات محاسبات

سلول واحد محاسباتی شامل سوپر سل گرافن 5×5 است. فاصله حدود 15 آنگستروم برای به حداقل رساندن برهمکنش بین لایه‌ها در نظر گرفته شده است. به منظور ایجاد اندازه متفاوت گرافن متخلخل حلقه هگزگونال کربن، جدا و حفره ایجاد شد. ساختارهای مورد بررسی شامل PG_1 ، PG_2 ، PG_3 و PG_4 است. PG_1 دارای یک حلقه کربن، PG_2 دو حلقه کربن، PG_3 سه حلقه کربن و PG_4 چهار حلقه کربن جدا شده هستند. در این چهار ساختار مورد بررسی به همه اتم‌ها اجازه داده شده که به صورت کامل آسایش کنند. شرایط مرزی تناوبی برای محاسبات اعمال شده است. دو مؤلفه اساسی $acell$ (ابعاد سلول واحد) و k -point برای سامانه مورد نظر بهینه شده‌اند. از تقریب واندروالس برای بررسی نقش تعامل واندروالس در کلیه محاسبات استفاده شده است. انرژی‌های کل سامانه با استفاده از روش تابعی چگالی با کد نرم‌افزاری FHI-aims^۵ حساب شد. بسته نرم‌افزاری FHI-aims یک کد ساختار الکترونیکی تمام پتانسیل است که از توابع پایه عددی برای محاسبات ساختار الکترونیکی خود استفاده می‌کند. این برنامه امکان استفاده دقیق از تمام الکترون‌های

بین روش‌های مورد بررسی، ذخیره‌سازی هیدروژن در مواد جامد، امیدوارکننده‌ترین رویکرد برای ذخیره‌سازی هیدروژن است [۴و۵]. با این حال طراحی مواد مناسب برای ذخیره‌سازی هیدروژن در حالت جامد با ظرفیت بالا به عنوان یک چالش باقی مانده است. نانومواد مبتنی بر کربن مانند گرافن به دلیل سطح بالا و وزن کم، برای ذخیره‌سازی هیدروژن مطالعه شد. با این وجود جذب هیدروژن روی مواد مبتنی بر کربن از راه نیروی ضعیف واندروالس انجام می‌شود؛ از این رو انرژی جذب هیدروژن بسیار کم است و منجر به کاهش ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن می‌شود [۶]. برای بهبود توانایی جذب هیدروژن مطالعات بسیاری برای نشان دادن مواد کربن با اتم‌های فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و عناصر واسطه انجام شده است. تصور بسیاری از محققان بر این بود که گرافن نشان دهنده با اتم لیتیم می‌تواند به عنوان یک وسیله ذخیره‌سازی هیدروژن با ظرفیت بالا عمل کند، اما جذب مولکول هیدروژن در این حالت نیز همچنان ضعیف است. گرافن متخلخل، یک ماده دوبعدی از گرافن با نانوحفره‌هایی بر روی سطح است که دارای ویژگی جدید متفاوتی نسبت به گرافن خالص است. این محصول دارای ویژگی‌های مناسبی مانند وزن کم، مساحت زیاد و تخلخل است [۷]. در سال‌های اخیر، استفاده از گرافن متخلخل در ذخیره‌سازی هیدروژن مورد توجه بیشتر محققان قرار گرفته است. بیری^۱ و همکارانش برای نخستین بار گرافن متخلخل دو بعدی را هم‌نهشت کردند [۸]. حفره‌ها باعث ایجاد محل‌های فعال از راه مراکز بار می‌شوند؛ بنابراین اتم‌های فلزی می‌توانند پیوند شیمیایی قوی و هم‌چنین مطلوب را نسبت به گرافن نشان دهند. علاوه بر این حضور حفره در لایه گرافن، جداسازی اتم‌ها را نسبت به گرافن خالص افزایش می‌دهد. مطالعات متعددی در این زمینه انجام شده است: ژیمین آو^۲ و همکارانش [۹] نشان دادند که گرافن متخلخل نشان دهنده با اتم آلومینیوم، با استفاده از تقریب چگالی موضعی (LDA)^۳ می‌تواند حداکثر شش مولکول هیدروژن را با میانگین $1/11 - 0/41$ ev/H_2 جذب کند. علاوه بر این چن^۴ و همکارانش [۲] ذخیره‌سازی هیدروژن را بر روی Sc-PG (اسکاندیم نشان دار شده بر روی گرافن متخلخل) بر اساس محاسبات DFT مطالعه کردند. برای یک اتم اسکاندیم، پایدارترین مکان، مرکز حلقه

1. Bieri
2. Zhimin Ao
3. Local Density Approximation
4. Chen

5. Fritz Haber Institute Ab Initio Molecular Simulation

یکسان در سامانه‌های تناوبی و غیر تناوبی را بدون تکیه بر تقریب برای حالت‌های اصلی، مانند شبه پتانسیل، امکان‌پذیر می‌کند. دو ورودی لازم برای این برنامه عبارتند از: 1- geometry.in شامل اطلاعاتی است که به‌طور مستقیم به ساختار اتمی ربط دارد. این اطلاعات می‌تواند شامل موقعیت‌های اتمی ذرات هر عنصر یا گونه باشد. اگر محاسبات به صورت دوره‌ای انجام شود، بردارهای شبکه نیز باید در این قسمت تعریف شوند. 2- control.in: شامل مجموعه پایه، سطح محاسبات و تنظیمات مربوط به محاسباتی مانند ممان اسپین، ابعاد شبکه و غیره است. مجموعه پایه در این برنامه در سه سطح متفاوت light, tight, و really_tight ارائه شده است. در این تحقیق با استفاده از تنظیمات light کل محاسبات انجام شده است که برای بررسی‌های ساختاری مناسب است و منجر به خطای همگرایی یا هندسی نمی‌شود. برای شرح انرژی‌های تبادل-همبستگی از تقریب GGA^1 (تقریب گرادیان تعمیم‌یافته) و تابع PBE استفاده شده است. این تابع در واقع، انرژی‌های جذب را به مقدار صحیح‌تری پیش‌بینی می‌کند. برای تأثیرات نسبی از تقریب منظم مرتبه صفر (ZORA)² و برای دستیابی به یک همگرایی سریع و پایدار در حل چرخه خودسازگار از الگوریتم اختلاط چگالی الکترونی یعنی Pullay استفاده شده است. معیار همگرایی برای چرخه خودسازگار، بر اساس چگالی بار، جمع ویژه مقادیر و بر اساس انرژی کل انجام شده است. انرژی جذب اتم ایتیریم بر روی ساختارهای گرافن متخلخل با معادله (1) به دست می‌آید:

جدول 1. مقایسه مقادیر طول پیوند گرافن متخلخل حساب شده به وسیله لی و محاسبات انجام شده در این تحقیق

فاصله (آنگستروم)	نتایج محاسبات لی و همکاران	نتایج حاصل از این تحقیق
$C_1 - C_2$	1/40	1/39
$C_2 - C_2$	1/48	1/42
$C_1 - H$	1/08	1/08

3. بحث و نتیجه‌گیری

3-1 ساختار الکترونیکی ایتیریم نشان‌دار شده روی گرافن متخلخل

نخست انرژی جذب یکاتم ایتیریم روی چهار اندازه متفاوت گرافن متخلخل بررسی شد؛ همان‌طور که در شکل (1) نشان داده شده است h_1, h_2, b_1, b_2 و t_1, t_2 شش مکان برای جذب یکاتم ایتیریم روی گرافن‌های متخلخل است که به ترتیب شامل مرکز حلقه کربن، مرکز نیم حلقه کربن، پل پیوند C_1-C_2 ، پل پیوند C_2-C_2 ، بالای اتم C_1 و بالای اتم C_2 است.

$$\bar{E}_b = [E_{Y+PG} - E_{PG} - nE_Y] / n \quad (1)$$

که در آن E_Y و E_{PG} به ترتیب انرژی کل سامانه، PG و یک اتم ایتیریم است و n تعداد اتم‌های ایتیریم جذب شده است. انرژی جذب و میانگین انرژی جذب هر مولکول هیدروژن در سامانه Y-PG به صورت زیر حساب می‌شود.

$$E_{ab} = [E_{iH_2+Y+PG} - E_{(i-1)H_2+Y+PG} - E_{H_2}] \quad (2)$$

$$\bar{E}_{ab} = [E_{iH_2+Y+PG} - E_{Y+PG} - iE_{H_2}] / i \quad (3)$$

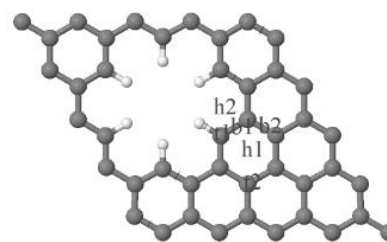
1. Generalized Gradient Approximation
2. Scale Zeroth-Order Regular

ایتیریم و اتم‌های کربن می‌شود که باعث افزایش برهمکنش بین اتم ایتیریم و چهار ساختار مورد بررسی می‌شود. از بین چهار ساختار مورد بررسی بیشترین بار جابه‌جا شده مربوط به جذب اتم ایتیریم روی PG_4 است.

جدول ۲. تجزیه و تحلیل بار مولیکن اتم ایتیریم در اوربیتال‌های d و p ، s و همچنین میزان انتقال بار قبل و بعد از جذب ایتیریم روی ساختارهای PG_1, PG_2, PG_3 و PG_4

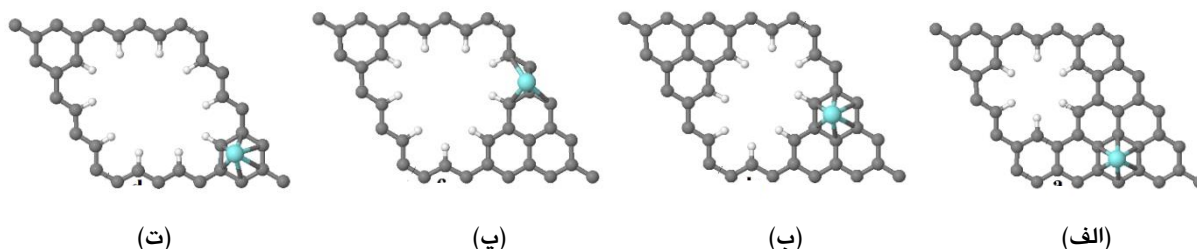
D	p	s	بار (e)	Y
۱۱	۱۸	۱۰	۰	Y
۱۱/۶۳۲	۱۸/۱۳۳	۸/۳۵۶	۰/۷۷۰	PG_1-Y
۱۱/۴۸۰	۱۸/۱۵۴	۸/۶۳۳	۰/۶۳۱	PG_2-Y
۱۱/۴۲۴	۱۸/۱۲۳	۸/۶۴۹	۰/۷۰۶	PG_3-Y
۱۱/۶۲۲	۱۸/۱۳۲	۸/۳۴۷	۰/۷۹۰	PG_4-Y

پس از آن وضعیت دو اتم ایتیریم جذب‌شده بر روی گرافن‌های متخلخل به‌منظور بررسی تجمع اتم‌های ایتیریم بررسی شد. تجزیه و تحلیل انرژی جذب دو اتم ایتیریم روی گرافن متخلخل نشان داد که بهترین موقعیت برای جذب دو اتم ایتیریم، مرکز شش‌ضلعی کربن است. همان‌طور که از محاسبات پیداست، انرژی اتصال دومین اتم ایتیریم برای کلیه ساختارها قوی‌تر از حالت اول است که به دلیل میدان الکتریکی ایجاد شده به وسیله نخستین اتم ایتیریم است. با این حال دو اتم ایتیریم به یکدیگر نزدیک هستند و این ممکن است باعث تجمع اتم‌های ایتیریم شود؛ بنابراین برای جلوگیری از تجمع اتم‌های ایتیریم فقط باید یک اتم ایتیریم در یک طرف گرافن متخلخل مطالعه شود.



شکل ۱. شش‌مکان برای جذب یک‌اتم ایتیریم در گرافن متخلخل. توپ‌های خاکستری و سفید نشانگر اتم‌های کربن و هیدروژن هستند.

با مقایسه میزان انرژی به‌دست‌آمده در مکان‌های مختلف، مشخص شد به جز مورد PG_3 که اتم ایتیریم پس از بهینه‌شدن به مرکز نیم‌حلقه می‌رود در سایر موارد اتم ایتیریم ترجیح می‌دهد تا در مرکز حلقه هگزagonal کربن قرار گیرد. علاوه بر این از شکل (۲) پیداست که انحراف کمی نسبت به مرکز حلقه وجود دارد که به دلیل برهمکنش قوی بین اتم ایتیریم و گرافن‌های متخلخل است. انرژی جذب ایتیریم روی گرافن‌های متخلخل به ترتیب ۲/۲۷۹-، ۲/۷۷۵-، ۳/۲۵۱- و ۲/۷۴۷- الکترون‌ولت است که در مقایسه با انرژی جذب ایتیریم روی گرافن خالص با مقدار ۱/۹۸۱- الکترون‌ولت، بیشتر است؛ بنابراین حضور حفره باعث افزایش برهمکنش بین ایتیریم و گرافن می‌شود. برای بررسی سازوکار جذب اتم ایتیریم روی گرافن‌های متخلخل بار مولیکن ارزیابی و در جدول (۲) نشان داده شده است. با تجزیه و تحلیل بار مولیکن، بار بخشی از اتم ایتیریم از اوربیتال $5s$ به اوربیتال $2p$ اتم کربن گرافن متخلخل منتقل می‌شود. اتم ایتیریم دارای بار مثبت می‌شود و بار منفی اتم‌های کربن در صفحه گرافن متخلخل افزایش می‌یابد. این اختلاف پتانسیل الکترون باعث ایجاد میدان الکتریکی بین اتم



شکل ۲. ساختار بهینه‌شده یک‌اتم ایتیریم نشان‌دار شده روی گرافن‌های متخلخل (الف) $Y-PG_1$ ، (ب) $Y-PG_2$ (پ) $Y-PG_3$ و (ت) $Y-PG_4$. توپ‌های خاکستری، سفید و آبی به ترتیب اتم‌های کربن، هیدروژن و ایتیریم است.

۲-۳ جذب مولکول‌های هیدروژن روی Y-PGs

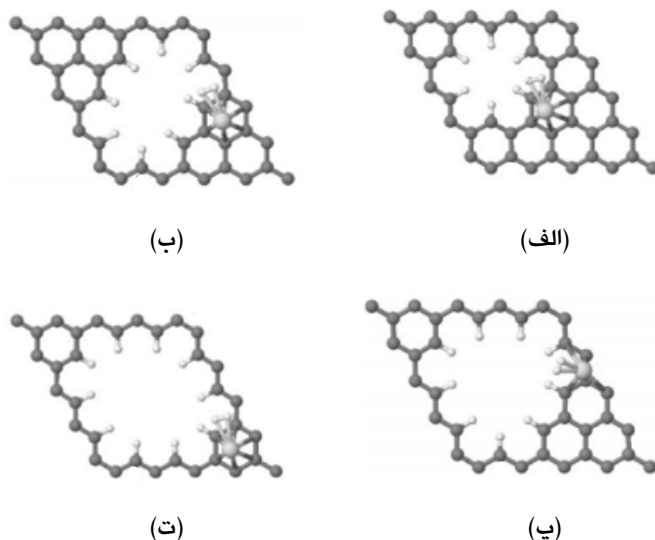
در این بخش ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن برای ایتیریم نشان‌دار شده بر روی PG_1 ، PG_2 ، PG_3 و PG_4 بررسی شد. شکل (۳) جذب نخستین مولکول هیدروژن را روی گرافن‌های متخلخل نشان می‌دهد. انرژی جذب نخستین مولکول هیدروژن به ترتیب برای PG_1 ، PG_2 ، PG_3 و PG_4 -0.487 ، -0.444 ، -0.250 و -0.494 الکترون‌ولت است و فاصله پیوند H-H به ترتیب 0.83 ، 0.82 ، 0.79 و 0.83 آنگستروم است که نسبت به طول پیوند H-H مولکول هیدروژن خالص که 0.753 آنگستروم است [۱] کشیده شده (طول پیوند بلندتر شده است) و نشان‌دهنده جذب قوی مولکول هیدروژن روی سامانه Y-PGs است. انرژی جذب نخستین مولکول هیدروژن روی سامانه Y-PGs کمترین مقدار را دارد؛ فاصله پیوند H-H نیز این نتیجه را توجیه می‌کند [۱۲].

به منظور بررسی نقش اتم ایتیریم در جذب مولکول هیدروژن، اختلاف چگالی بار و انرژی جذب نخستین مولکول هیدروژن روی دستگاه‌های PGs و Y-PGs تجزیه و تحلیل شد. انتقال بار دستگاه‌های PG و Y-PG از راه اختلاف چگالی بار ($\Delta\rho$) قابل مشاهده است؛ بنابراین $\Delta\rho$ به صورت زیر ارائه می‌شود:

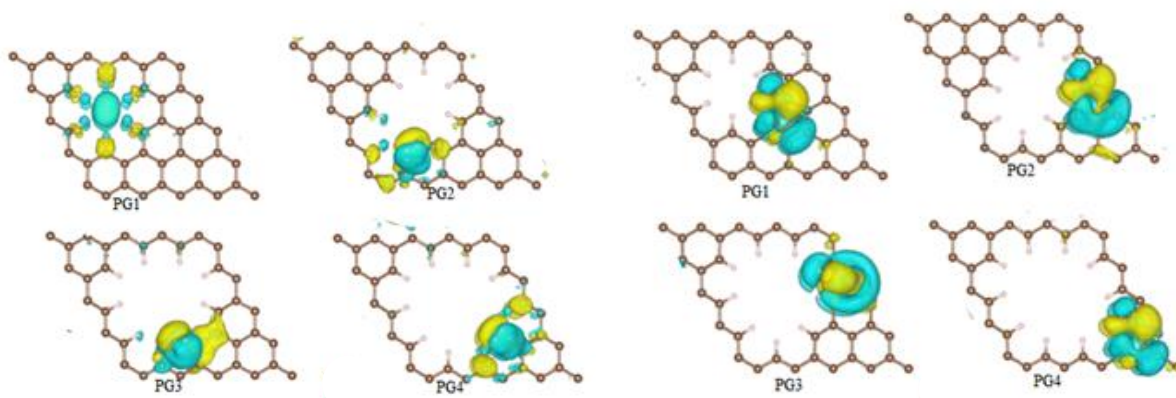
$$\Delta\rho = \rho_{iH_2+PG} - \rho_{iH_2} - \rho_{PG} \quad (۴)$$

$$\Delta\rho = \rho_{iH_2+Y+PG} - \rho_{iH_2} - \rho_{Y+PG} \quad (۵)$$

مولکول هیدروژن جذب شده روی ایتیریم نشان‌دار شده گرافن متخلخل، چگالی بار i مولکول هیدروژن جذب شده روی گرافن متخلخل، چگالی بار اتم ایتیریم نشان‌دار شده روی گرافن متخلخل، چگالی بار i مولکول هیدروژن جذب شده و چگالی بار گرافن متخلخل است. اختلاف چگالی بار نخستین مولکول هیدروژن جذب شده بر روی ساختارهای گرافن متخلخل در شکل (۴) نشان داده شده است. رنگ‌های آبی و زرد به ترتیب مکان‌های تجمع و کاهش الکترون را نشان می‌دهند. برای سامانه Y-PGs (شکل (۴) - الف) به استثنای PG_3 علاوه بر تجمع بار بین مولکول هیدروژن و اتم ایتیریم کاهش و تجمع بار در هر دو طرف مولکول هیدروژن نیز مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده قطبی شدن مولکول هیدروژن است و این قطبی شدن باعث افزایش برهمکنش بین مولکول هیدروژن و گرافن متخلخل می‌شود. مقادیر هم‌سطحی برای چهار ساختار به ترتیب 0.0059 ، 0.0068 ، 0.0032 و 0.0064 است. از مشاهده اختلاف چگالی بار نخستین مولکول هیدروژن بر روی گرافن‌های متخلخل بدون حضور اتم ایتیریم در شکل (۴) - ب) دیده می‌شود که توزیع بار تقریباً در مرکز حفره‌ها است و مقادیر هم‌سطحی به ترتیب 0.0043 ، 0.0029 ، 0.0025 و 0.0028 است.



شکل ۳. ساختار بهینه شده یک اتم ایتیریم نشان‌دار شده روی گرافن‌های متخلخل با یک مولکول هیدروژن جذب شده. (الف) PG_1 ، (ب) PG_2 ، (پ) PG_3 و (ت) PG_4 است.



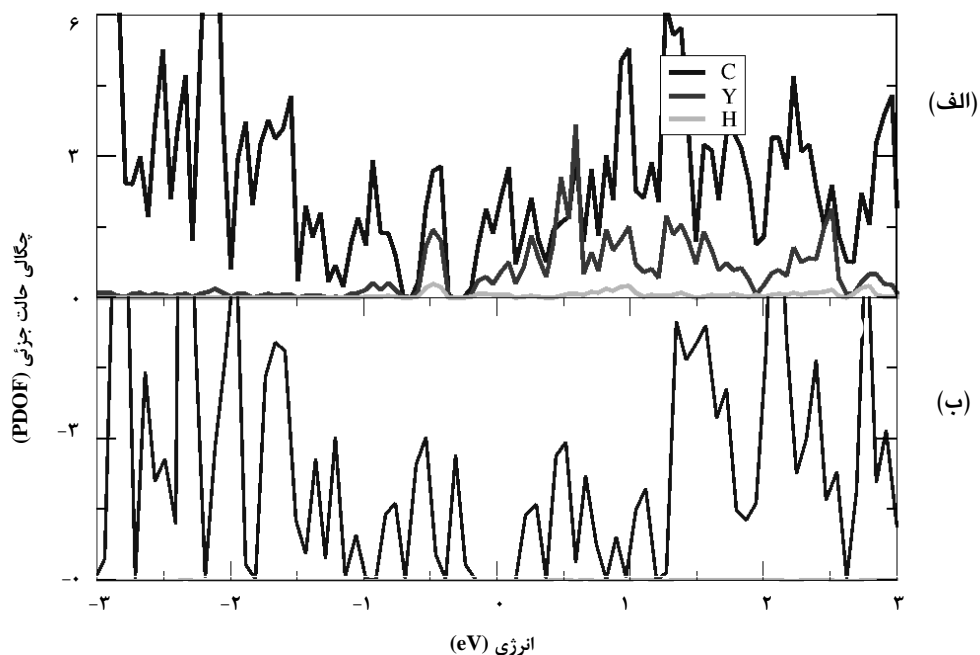
(ب)

(الف)

شکل ۴. اختلاف چگالی بار برای گرافن‌های متخلخل با جذب نخستین مولکول هیدروژن. رنگ‌های زرد و آبی تجمع و کاهش الکترون را نشان می‌دهد (الف) Y-PGs (ب) PGs با یک مولکول هیدروژن جذب‌شده بر روی آن.

بین مولکول هیدروژن و گرافن متخلخل وجود ندارد، اما در گرافن‌های متخلخل نشان‌دار شده با اتم ایتریم چندین همپوشانی بین اوربیتال‌های ۱s مولکول هیدروژن، ۲p اتم کربن و ۴d اتم ایتریم در اطراف سطح فرمی وجود دارد که نشان‌دهنده برهمکنش قوی بین اتم ایتریم، مولکول هیدروژن و گرافن متخلخل است.

برای درک بهتر جذب مولکول هیدروژن، چگالی حالت جزئی جذب نخستین مولکول هیدروژن روی PGs و Y-PGs با یکدیگر مقایسه‌شده و برای سامانه Y-PG₁ و PG₁ در شکل (۵) نشان داده شده‌است. موارد برای سایر ساختارها نیز مشابه PG₁ است. می‌توان مشاهده کرد که جذب نخستین مولکول هیدروژن روی گرافن‌های متخلخل بدون حضور اتم ایتریم ضعیف است؛ زیرا هیچ هم‌پوشانی

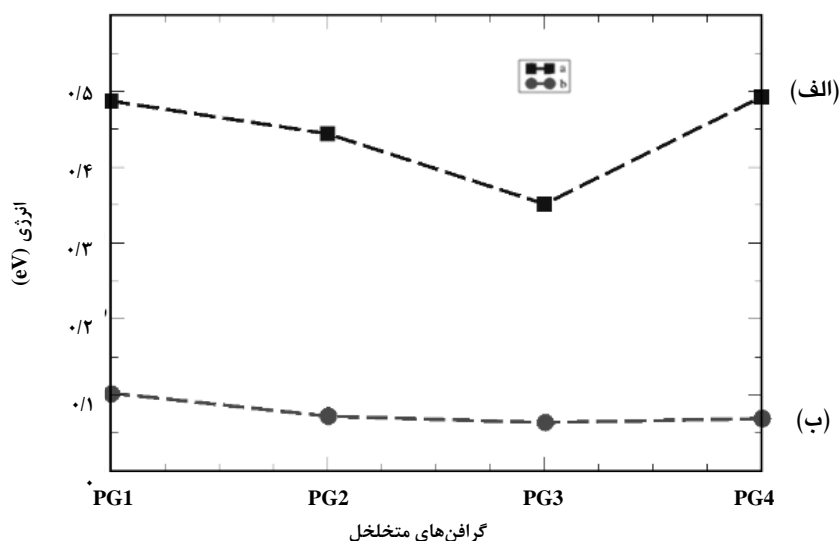


شکل ۵. چگالی حالت جزئی جذب نخستین مولکول هیدروژن روی (الف) Y-PG₁ (ب) PG₁ بدون حضور اتم ایتریم.

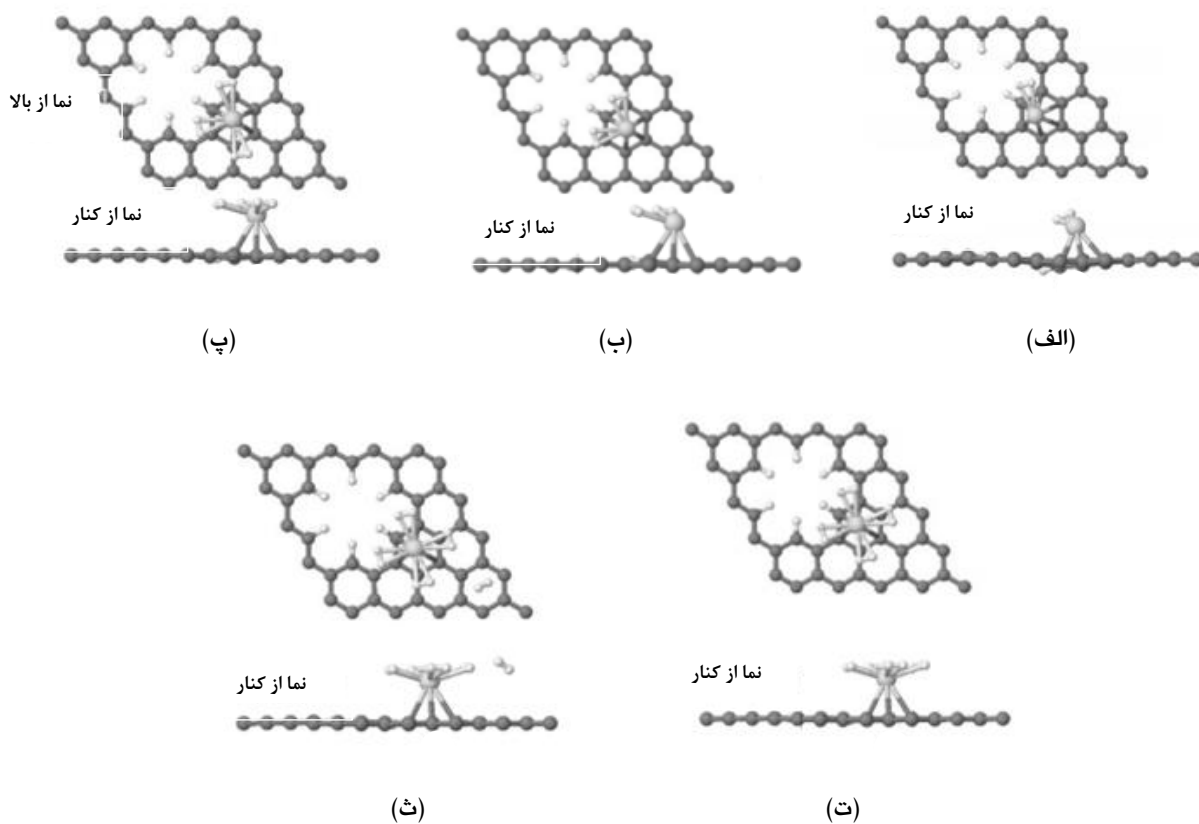
پنج مولکول هیدروژن روی چهار ساختار مورد بررسی را نشان می‌دهد. انرژی جذب مولکول‌های هیدروژن ابتدا افزایش پیدا کرده و سپس با افزایش تعداد مولکول هیدروژن، کاهش یافته است. به طوری که انرژی جذب پنج‌مین مولکول هیدروژن روی PG_1 ، PG_2 ، PG_3 و PG_4 به ترتیب با مقادیر -0.102 ، -0.085 ، -0.063 و -0.083 الکترون ولت، کمترین میزان انرژی جذب را دارد و برای ذخیره‌سازی هیدروژن مناسب نیست. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل طول پیوند H-H می‌تواند توضیح دهد که جذب پنج‌مین مولکول هیدروژن روی گرافن‌های متخلخل مورد بررسی چندان قوی نیست. طول پیوند H-H پنج‌مین مولکول هیدروژن (جدول (۳)) به ترتیب برای PG_1 ، PG_2 ، PG_3 و PG_4 دارای مقادیر 0.1751 ، 0.1763 ، 0.1751 و 0.1751 آنگستروم است. طول پیوند H-H کشیده نشده که مربوط به جذب فیزیکی است و جذب ضعیفی را نشان می‌دهد. بنابراین حداکثر چهار مولکول هیدروژن روی سامانه Y-PGs قابل جذب است و میانگین انرژی جذب برای PG_1 ، PG_2 ، PG_3 و PG_4 به ترتیب -0.547 ، -0.539 ، -0.546 و -0.553 الکترون ولت است که بیشتر از میانگین انرژی جذب 0.297 eV/H₂ است که به وسیله یوان^۱ برای جذب مولکول هیدروژن روی گرافن متخلخل گزارش داده شده است [۱۴]. بنابراین چهار ساختار مورد بررسی برای ذخیره‌سازی هیدروژن مناسب است.

شکل (۶) انرژی جذب نخستین مولکول هیدروژن را بر روی Y-PGs و بر روی PGs نشان می‌دهد انرژی اتصال Y-PGs در محدوده 0.2 تا 0.7 eV/H₂ است که برای جذب هیدروژن مناسب است [۱۳]؛ اما انرژی جذب نخستین مولکول هیدروژن بر روی PGs کمتر از 0.2 الکترون ولت است که برای ذخیره‌سازی هیدروژن مناسب نیست زیرا برای ذخیره‌سازی مولکول هیدروژن انرژی جذب مولکول هیدروژن باید در محدوده 0.2 تا 0.7 الکترون ولت باشد؛ بنابراین وجود اتم ایتیریم باعث تقویت انرژی جذب مولکول هیدروژن بر روی گرافن متخلخل می‌شود که نسبت به حضور حفره نقش مؤثرتری را ایفا می‌کند.

به منظور بررسی ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن روی چهار سامانه مورد بررسی مولکول‌های هیدروژن را به ترتیب اضافه و میزان انرژی جذب مولکول هیدروژن بررسی شد. شکل (۷) پیکربندی PG_1 را با جذب ۵ مولکول هیدروژن پس از بهینه‌شدن کامل نشان می‌دهد. جذب مولکول هیدروژن روی PG_2 ، PG_3 و PG_4 پس از بهینه‌شدن مشابه ساختار PG_1 است. مولکول‌های هیدروژن به صورت متقارن در اطراف اتم ایتیریم جذب می‌شوند. همان‌طور که در شکل، نشان داده شده است چهار مولکول اول هیدروژن به اتم ایتیریم متصل هستند، اما پنج‌مین مولکول هیدروژن هیچ پیوندی با اتم ایتیریم ندارد. جدول (۳) انرژی جذب و طول پیوند H-H



شکل ۶: انرژی اتصال نخستین مولکول هیدروژن روی (الف) سامانه Y-PGs (ب) PGs بدون حضور اتم ایتیریم.



شکل ۷. ساختار بهینه شده سامانه $Y-PG_1$. (الف) یک (ب) دو (پ) سه (ت) چهار و (ث) پنج مولکول هیدروژن جذب شده را نشان می دهد.

جدول ۳. انرژی (eV/H₂) حساب شده مولکول هیدروژن روی ایتیریم نشان دار شده PG_4 و PG_3 ، PG_2 ، PG_1 با ۱-۵ مولکول هیدروژن جذب شده.

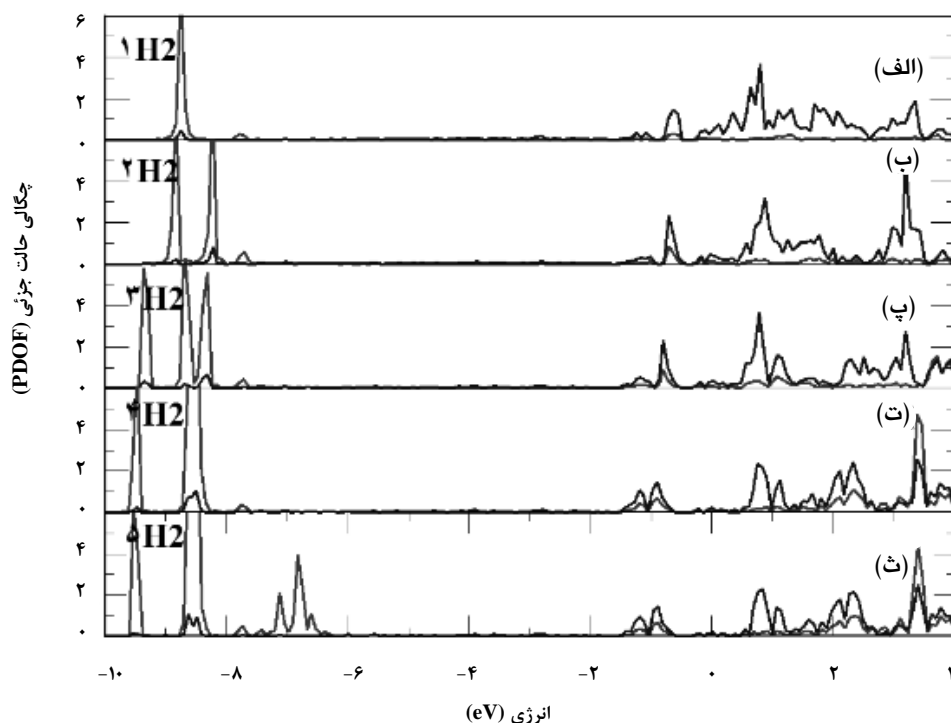
تعداد مولکول هیدروژن	۱	۲	۳	۴	۵
PG_1	-۰/۴۸۵	-۰/۵۷۳	-۰/۴۲۹	-۰/۵۳۷	-۰/۱۰۲
طول پیوند H-H	۰/۸۲۷	۰/۸۳۱	۰/۷۹۸	۰/۸۰۶	۰/۷۵۱
PG_2	-۰/۴۴۰	-۰/۵۶۴	-۰/۴۲۴	-۰/۵۴۶	-۰/۰۸۵
طول پیوند H-H	۰/۸۳۰	۰/۸۳۳	۰/۷۹۷	۰/۸۰۷	۰/۷۶۳
PG_3	-۰/۲۵۰	-۰/۴۸۸	-۰/۴۰۴	-۰/۳۶۹	-۰/۰۶۳
طول پیوند H-H	۰/۷۷۱	۰/۸۲۸	۰/۸۰۴	۰/۸۲۵	۰/۷۵۱
PG_4	-۰/۴۹۴	-۰/۵۷۹	-۰/۴۳۶	-۰/۵۴۴	-۰/۰۸۳
طول پیوند H-H	۰/۸۳۰	۰/۸۳۳	۰/۷۹۹	۰/۸۰۷	۰/۷۵۱

افزایش تعداد مولکول هیدروژن برهمکنش بین مولکول هیدروژن و اتم ایتیریم کاهش می‌یابد.

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق جذب اتم ایتیریم روی چهار اندازه مختلف گرافن متخلخل و مولکول هیدروژن در سامانه Y-PGs با استفاده از کد FHI-aims مطالعه شد. به جز مورد PG₃ که اتم ایتیریم پس از بهینه‌شدن به مرکز نیم‌حلقه می‌رود در سایر موارد اتم ایتیریم در مرکز حلقه هگزاگونال کربن قرار می‌گیرد. اتم ایتیریم به شدت بر روی PGs جذب می‌شود. از بین پنج مولکول هیدروژن جذب شده تنها چهار مولکول دارای جذب قوی بر روی سامانه Y-PGs است و جذب پنجمین مولکول هیدروژن بر روی سامانه مورد بررسی ضعیف است. تجزیه و تحلیل انرژی جذب و طول پیوند H-H پنجمین مولکول هیدروژن نیز این نتایج را تأیید می‌کند. بنابراین حداکثر چهار مولکول بر روی Y-PGs با میانگین انرژی جذب ۰/۵۰۶ eV، ۰/۴۹۴ eV، ۰/۳۷۷ eV و ۰/۵۱۳ eV الکترون ولت جذب می‌شود. بالاترین میانگین

برای درک بهتر برهمکنش بین مولکول هیدروژن و اتم ایتیریم چگالی حالت جزئی جذب پنج مولکول هیدروژن روی چهار ساختار گرافن متخلخل بررسی شد. چگالی حالت جزئی برای سامانه Y-PG₁ در شکل (۸) نشان داده شده است. دستگاه‌های Y-PG₂، Y-PG₃ و Y-PG₄ نیز رفتار مشابه با Y-PG₁ را نشان می‌دهند. می‌توان مشاهده کرد بین اوربیتال‌های ۱s مولکول هیدروژن و ۴d اتم ایتیریم در اطراف سطح فرمی چندین همپوشانی وجود دارد که نشان‌دهنده پیوندزنی قوی بین مولکول هیدروژن و اتم ایتیریم است. گستردگی باند مولکولی اطراف سطح فرمی، برهمکنش بین مولکول‌های هیدروژن - هیدروژن را نشان می‌دهد و این برهمکنش می‌تواند به نوبه خود انرژی اتصال مولکول هیدروژن را افزایش دهد. بنابراین انرژی جذب دومین مولکول هیدروژن نسبت به نخستین مولکول هیدروژن بیشتر است که با نتایج به دست آمده از این تحقیق (جدول (۳)) و همچنین گزارش‌های قبلی [۱۵ و ۱۶] مطابقت دارد. با افزایش تعداد مولکول هیدروژن پیک اصلی اوربیتال‌های ۱s مولکول هیدروژن و ۴d اتم ایتیریم به سمت راست جابه‌جا می‌شود که نشان می‌دهد با



شکل ۸. چگالی حالت جزئی اوربیتال ۱s مولکول هیدروژن (منحنی آبی) و ۴d اتم ایتیریم (منحنی قرمز) برای جذب ۱-۵ مولکول هیدروژن جذب شده در سامانه Y-PG₁.

- [7] Huang, C., Wu, H., Deng, K., Tang, W., Kan, E., "Improved permeability and selectivity in porous graphene for hydrogen purification", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(47), pp. 25755-25759, (2014).
- [8] Bieri, M., Treier, M., Cai, J., Ait-Mansour, K., Ruffieux, P., Gröning, O. Müllen, K., "Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision", *Chemical communications*, (45), pp. 6919-6921, (2009).
- [9] Ao, Z., Dou, S., Xu, Z., Jiang, Q., Wang, G., "Hydrogen storage in porous graphene with Al decoration", *International journal of hydrogen energy*, 39(28), pp. 16244-16251, (2014).
- [10] Li, Y., Zhou, Z., Shen, P., Chen, Z., "Two-dimensional polyphenylene: experimentally available porous graphene as a hydrogen purification membrane", *Chem. Commun.* 46: pp. 3672-3674, (2010)
- [11] Yuan, L., Wang, D., Gong, J., Zhang, C., Zhang, L., Zhang, M., Kang, L., "First-principles study of V-decorated porous graphene for hydrogen storage", *Chemical Physics Letters*, 726, pp. 57-61, (2019).
- [12] Reunchan, P., Jhi, S. H., "Metal-dispersed porous graphene for hydrogen storage", *Applied Physics Letters* ,98, p. 093103, (2011).
- [13] Zhang, Z., Li, J., Jiang, Q., "Hydrogen adsorption on Eu/SWCNT systems: a DFT study", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, pp. 7733-7737, (2010).
- [14] Yuan, L., Chen, Y., Kang, L., Zhang, C., Wang, D., Wang, C., Zhang, M., Wu, X., "First-principles investigation of hydrogen storage capacity of Y-decorated porous graphene", *Applied Surface Science*, 399, pp. 463-468, (2017).
- [15] Ataca, C., Akturk, E., Ciraci, S., "Hydrogen storage of calcium atoms adsorbed on graphene: first-principles plane wave calculations," *Physical Review B*, 79, p. 041406, (2009).
- [16] Ao, Z. M., Peeters, F. M., "High-capacity hydrogen storage in Al-adsorbed graphene," *Physical Review B*, 81, p. 205406, (2011).
- انرژی جذب مربوطه PG₄ با بزرگترین حفره است. با تجزیه و تحلیل ساختار الکترونیکی سامانه‌ها مشخص شد که دو سازوکار به جذب مولکول‌های هیدروژن کمک می‌کند: نخستین سازوکار قطبی شدن مولکول‌های هیدروژن در زیر میدان الکتریکی تولید شده به وسیله برهمکنش بین اتم ایتیریم و PGs است و دومین سازوکار پیوندزنی میان اوربیتال‌های مولکول هیدروژن، اتم ایتیریم و اتم‌های کربن است. نتایج نشان داد که از بین دو مؤلفه افزایش اندازه حفره و نشان‌دار شدن با فلز ایتیریم، نقش فلز در میزان افزایش جذب هیدروژن بسیار بیشتر از اندازه حفره است که این مسأله با استفاده از تجزیه و تحلیل انرژی جذب، اختلاف چگالی بار و چگالی حالت جزئی بررسی شد.

مراجع

- [1] Xia, Y., Yang, Z., Zhu, Y., "Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges", *Journal of Materials Chemistry A*, 1, pp. 9365-9381, (2013).
- [2] Chen, Y., Wang, J., Yuan, L., Zhang, M., Zhang, C., "Sc-Decorated Porous Graphene for High-Capacity Hydrogen Storage: First-Principles Calculations", *Materials*, 10, p. 894, (2017).
- [3] Ao, Z., Dou, S., Xu, Z., Jiang, Q., Wang, G., "Hydrogen storage in porous graphene with Al decoration," *international journal of hydrogen energy*, 39, pp. 16244-16251, (2014).
- [4] Liu, W., Liu, Y., Wang, R., "Prediction of hydrogen storage on Y-decorated graphene: A density functional theory study", *Applied Surface Science*, 296, pp. 204-208, (2014).
- [5] Chen, Y., Wang, J., Yuan, L., Zhang, M., Zhang, C., "Sc-Decorated Porous Graphene for High-Capacity Hydrogen Storage: First-Principles Calculations", *Materials*, 10, p. 894, (2017).
- [6] Zhao, Y., Kim, Y. H., Dillon, A. C., Heben, M. J., Zhang, S. B. "Hydrogen storage in novel organometallic buckyballs. *Physical review letters*", 94(15), p. 155504, (2005).