

امکان سنجی ذخیره سازی هیدروژن بر روی ساختار $B_{12}P_{12}$ تزیین شده با کلسیم : مطالعه نظری بر پایه DFT

ثمین محمدی قشلاق^۱، آیدین بهرامی^{۲*}

۱: شیمی محض، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، samin.mh@yahoo.com

۲: * : استادیار، شیمی فیزیک، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ai.bahrami@urmia.ac.ir

واژگان کلیدی: ذخیره سازی هیدروژن، $B_{12}P_{12}$ ، تزیین کلسیم، DFT

۱- مقدمه

در دنیای امروز، افزایش جمعیت و به دنبال آن افزایش نیاز به سوخت های فسیلی، پژوهشگران را ترغیب به تحقیق و ارائه راهکارهایی می کند که تا حد امکان وابستگی به سوخت های فسیلی کاهش یابد. در این میان هیدروژن جزء بهترین گزینه هایی است که به خاطر فراوانی، در دسترس بودن و چگالی انرژی بالا می تواند جایگزین امیدوار کننده ای برای سوخت های فسیلی باشد (۱-۳). هدف از انجام پژوهش پیش رو این بوده است که ساختار $B_{12}P_{12}$ تزیین شده با کلسیم به عنوان یک ساختار بالقوه برای ذخیره سازی هیدروژن مورد بررسی قرار بگیرد.

۲- روش

تمام محاسبات نظریه تابعیت چگالی روی خواص هندسی و الکترونی با استفاده از نرم افزار $Dmol^3$ و روش PBE با توابع پایه DNP+ صورت گرفته است. برای سایر آنالیز ها نیز از برنامه Gaussian 09 استفاده شده است. میانگین انرژی جذب مولکول های هیدروژن جذب شده با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می شود:

$$E_{ads} = -\frac{1}{n} E[B_{12}P_{12}Ca.(H_2)_n] - nE(H_2) - E(B_{12}P_{12}Ca) \quad (1)$$

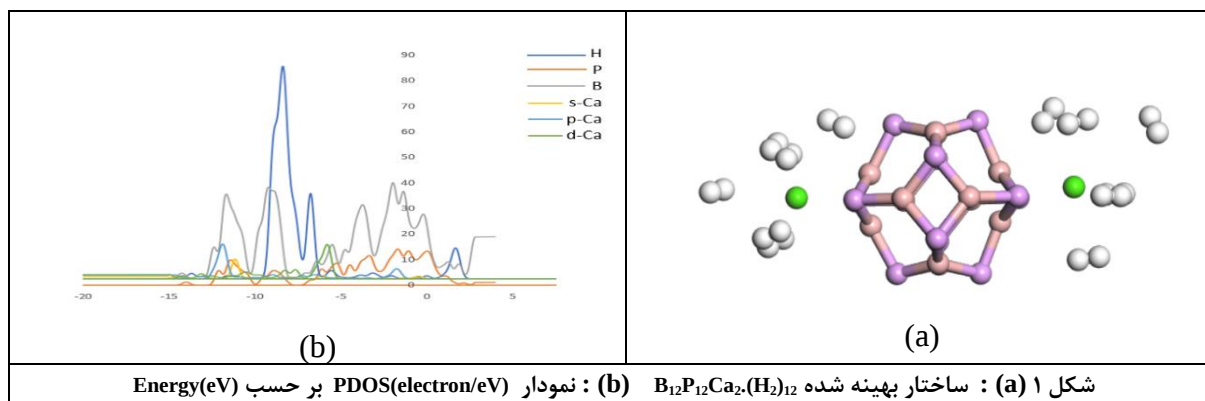
که در آن n تعداد مولکول های هیدروژن، $E[B_{12}P_{12}Ca.(H_2)_n]$ انرژی کل ساختار تزیین شده با کلسیم با تعداد هیدروژن های جذب شده، $E(H_2)$ انرژی کل مولکول هیدروژن و $E(B_{12}P_{12}Ca)$ انرژی کل ساختار با تزیین یک کلسیم می باشد. درصد چگالی وزنی برای هر ساختار از معادله (۲) به دست می آید:

$$M_g = 100 \times \frac{nM_{H_2}}{M_{B_{12}P_{12}} + M_{Ca} + nM_{H_2}} \quad (2)$$

که در آن M_{H_2} ، $M_{B_{12}P_{12}}$ و M_{Ca} به ترتیب نشان دهنده جرم اتمی مولکول هیدروژن، ساختار پایه و کلسیم است.

۳- بحث و نتیجه گیری

ساختار $B_{12}P_{12}$ دارای ۶ حلقه چهارعضوی و ۸ حلقه شش عضوی می باشد. در ابتدا ساختار اولیه بهینه سازی شده و سپس با شناسایی حلقه های پایدار، ساختار با یک کلسیم، تزیین شده و مورد عمل بهینه سازی قرار گرفت. در ادامه به ترتیب بهینه سازی ساختار در حضور یک تا شش مولکول هیدروژن صورت گرفته و در نهایت یک کلسیم تزیین شده به همراه شش مولکول هیدروژن جذب شده بر روی حلقه چهارعضوی دیگر نیز تعمیم یافت. در نهایت ساختار نهایی $B_{12}P_{12}Ca_2.(H_2)_{12}$ مورد بهینه سازی قرار گرفت. برای درک بهتر، تصویر ساختار نهایی بهینه شده به همراه نمودار PDOS همان ساختار در شکل (۱) و برخی پارامتر های حاصل از بهینه سازی در جدول (۱) آمده است.



جدول ۱: اطلاعات ساختاری ترکیبات شامل میانگین فاصله پیوندی کلسیم - هیدروژن (d_{Ca-H_2})، میانگین فاصله پیوندی هیدروژن - هیدروژن (d_{H-H}) و انرژی جذب (E_{ads}) برای هر ساختار

ساختار	E_{ads} (eV)	d_{H-H} (Å)	d_{Ca-H_2} (Å)
$B_{12}P_{12}Ca.(H_2)$	-۰.۱۲	۰.۷۵۳	۳.۴۱
$B_{12}P_{12}Ca.(H_2)_2$	-۰.۱۴	۰.۷۶۰	۲.۵۳
$B_{12}P_{12}Ca.(H_2)_3$	-۰.۱۹	۰.۷۶۹	۲.۴۳
$B_{12}P_{12}Ca.(H_2)_4$	-۰.۳۱	۰.۷۶۳	۲.۶۶
$B_{12}P_{12}Ca.(H_2)_5$	-۰.۱۴	۰.۷۶۰	۲.۹۴
$B_{12}P_{12}Ca.(H_2)_6$	-۰.۱۳	۰.۷۵۹	۳.۱۰

با توجه به جدول (۱) انرژی جذب برای تمامی ساختارها بین -0.1 eV تا -0.8 eV است که این میزان با استاندارد های تعریف شده توسط دپارتمان انرژی ایالات متحده سازگار می باشد (۴). از طرف دیگر با افزایش هر هیدروژن در ساختار، میانگین d_{Ca-H_2} نیز بیشتر می شود در حالی که d_{H-H} تقریباً ثابت است. همان طور که در نمودار شکل (۱) دیده می شود، با محاسبه دانسیته حالت جزئی برای تمامی اتم ها در ساختار نهایی، پیک های مربوط به هیدروژن در منطقه سطح فرمی تاییدی بر همپوشانی اوربیتال های هیدروژن با اوربیتال های موجود در ساختار بوده و جذب هیدروژن در ساختار تزیین شده را نیز تایید می کند.

بررسی های نهایی نشان می دهد ساختار $B_{12}P_{12}$ تزیین شده با دو کلسیم، توانایی جذب ۱۲ مولکول هیدروژن را دارد که سبب بدست آمدن درصد چگالی وزنی ۳.۹۹۲٪ می شود.

۴-منابع و مراجع

- [1] Liu, P., Zhang, Y., & Liu, F. (2024). Hydrogen storage in Na decorated heteroborospherene Si4B32: Insights from density functional study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 93-101.
- [2] Kaviani, S., Piyanzina, I., Nedopekin, O. V., & Tayurskii, D. A. (2023). A DFT-D3 investigation on Li, Na, and K decorated C6O6Li6 cluster as a new promising hydrogen storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(77), 30069-30084.
- [3] Rad, A. S., & Ayub, K. (2018). How can nickel decoration affect H2 adsorption on B12P12 nano-heterostructures?. *Journal of Molecular Liquids*, 255, 168-175.
- [4] Du, J., Sun, X., Zhang, L., Zhang, C., & Jiang, G. (2018). Hydrogen storage of Li4&B36 cluster. *Scientific Reports*, 8(1), 1940.