

مطالعه محاسباتی خواص ساختاری و الکترونی نانوساختار ۸-۱۶-۴ گرافین خالص و تزئین شده با فلز سدیم و بررسی جذب هیدروژن روی آن

مهتاب دهقانی^۱، عادل رئیسی^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان

^۲ استاد شیمی فیزیک، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی دانشگاه کاشان

رایانامه نویسنده دوم: areisi@kashanu.ac.ir

واژگان کلیدی: ۸-۱۶-۴ گرافین، تزئین کردن با فلز، نظریه تابعی اصلاح شده، جذب هیدروژن، نانو ساختار دو بعدی.

۱- مقدمه

هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک و با ظرفیت انرژی بالا به عنوان یک نوع سوخت تجدید پذیر معرفی شده است و از ویژگی های مناسبی برخوردار است. نانوساختار های کربنی به عنوان بستری مناسب برای ذخیره سازی هیدروژن مورد استفاده می باشند. از مزایای این نانوساختار های کربنی می توان به سینتیک مناسب واکنش رهاسازی هیدروژن، کم خطر بودن، قیمت مناسب و قابلیت اصلاح برای افزایش ظرفیت جذب هیدروژن اشاره کرد. فلزات قلیایی مانند سدیم به دلیل ویژگی های الکترونی منحصر بفرد مانند انتقال بار آسان برای افزایش انرژی جذب مولکول هیدروژن روی بسترهای گرافینی مناسب هستند [۱]. از این رو در این پژوهش با استفاده از روش محاسباتی نظریه تابعی چگالی (DFT)، به بررسی ویژگی های الکترونی و ساختاری نانوساختار ۸-۱۶-۴ گرافین خالص و تزئین شده با فلز سدیم و نیز ذخیره سازی مولکول هیدروژن روی آن ها پرداخته می شود. در نهایت با بررسی افزایش تعداد مولکول های هیدروژن روی بستر تزئین شده با فلز سدیم، حداکثر ظرفیت ذخیره سازی مولکول هیدروژن، تغییرات درصد وزنی و مقدار انرژی جذب آن ها بررسی می شود.

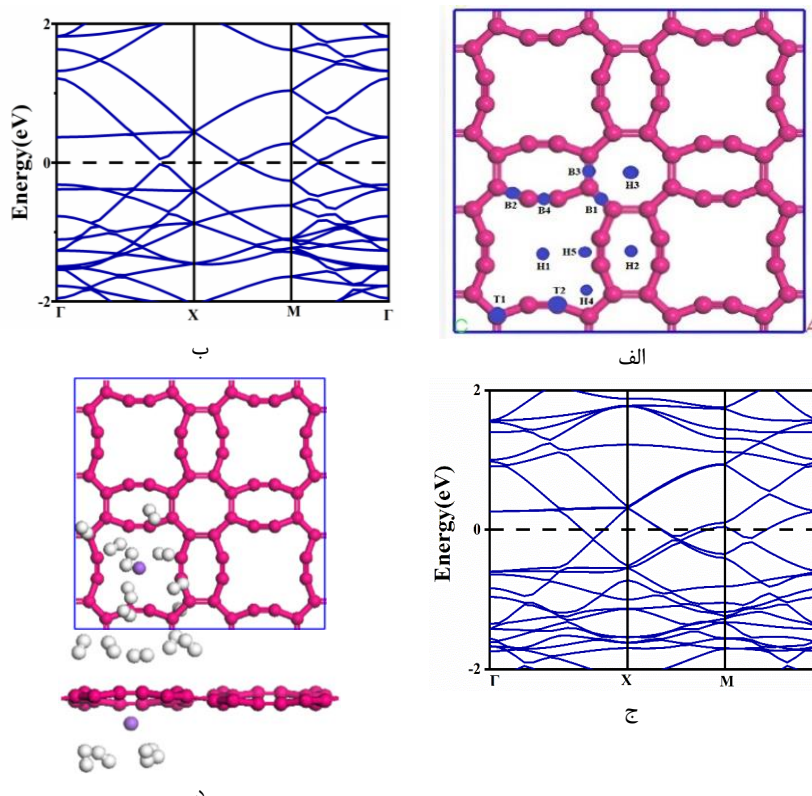
۲- روش محاسبات

کلیه محاسبات با استفاده از نظریه تابعی چگالی اصلاح شده مرتبه دوم گریم (DFT-D2) و تقریب GGA/PBE و توسط ماژول DMol³ تعبیه شده در نرم افزار متریا استودیو نسخه ۲۰۱۷ انجام شده است. همچنین مجموعه ی پایه به کار رفته DNP می باشد. از ابر سلول ۲×۲ نانوساختار ۸-۱۶-۴ گرافین استفاده شده و یک فضای خالی به اندازه ی ۲۰ آنگستروم در امتداد محور z، برای جلوگیری از برهمکنش میان لایه های مجاور، در نظر گرفته شده است. مش بندی نقاط k در منطقه اول بریلوئن ۷×۷×۱ و به روش مونخورست-پک در نظر گرفته شده است. همچنین فاصله قطع اوربیتالی برابر با ۴/۷ آنگستروم در نظر گرفته شده است. به منظور اعمال تصحیح مرتبه دوم گریم برای در نظر گرفتن و محاسبه نیروهای واندروالسی دوربرد مقدار C₆ برای اتم کربن و مولکول هیدروژن به ترتیب برابر با ۱۸/۱۶۲۶ و ۱/۴۵۱۰ (eV.Å)⁶/mol و برای اتم فلز سدیم برابر با ۵۹/۲۰۱۰ (eV.Å)⁶/mol در نظر گرفته شد. ثابت S₆ نیز برای تابعی PBE برابر با ۰/۷۵ تنظیم شده است.

۳- بحث و نتیجه گیری

ابر سلول ۲×۲ و جایگاه های جذب نانوساختار ۸-۱۶-۴ گرافین در شکل ۱-الف نشان داده شده است. سلول واحد این ساختار ۱۶ اتم کربن دارد که شامل دو نوع هیبریداسیون sp² و sp³ می باشد. در ابتدا از سلول واحد ساختار ۸-۱۶-۴ گرافین، ابرسلول ۲×۲ آن را گسترش داده و بهینه می کنیم. نتایج مربوط به نمودار ساختار نواری در شکل ۱-ب نشان می دهد که مقدار پهنای باند آن صفر بوده، خاصیت مغناطیسی ندارد و شامل سه نقطه دیراک در سطح فرمی است که خاصیت رسانایی و شبه فلزی بستر را تایید می کند که با نتایج پژوهش های قبلی در مورد خواص این بستر تطابق دارد [۲]. سپس فلز سدیم در

جایگاه‌ها و فواصل مختلف از صفحه قرارداده و ساختارها بهینه شد. نمودار ساختار نواری پایدارترین بستر تزئین شده با فلز سدیم در شکل ۱-ج نشان داده شده و دیده می‌شود ساختار همچنان خاصیت غیرمغناطیسی و رسانایی خود را حفظ کرده است. در مرحله بعد، یک مولکول هیدروژن در جهات افقی و عمودی روی جایگاه‌های مختلف جذب و در فواصل مختلف از بستر خالص قرار داده شد و انرژی جذب آن در بهترین حالت 0.137 eV بدست آمد که با توجه به معیار تعیین شده توسط DOE برای انرژی جذب مطلوب هیدروژن (بین 0.2 تا 0.4 الکترون ولت) نیاز به ارتقا دارد. در ادامه مولکول هیدروژن در جهات افقی و عمودی روی جایگاه‌های جذب بستر تزئین شده با فلز سدیم و در فواصل مختلفی از آن قرار داده شده تا تأثیر فلز سدیم بر انرژی جذب مولکول هیدروژن بررسی شود که نتایج نشان می‌دهد انرژی جذب تا 0.413 eV افزایش می‌یابد (حدود سه برابر). در نهایت، به منظور ارزیابی حداکثر ظرفیت ذخیره سازی مولکول‌های هیدروژن روی پایدارترین بستر تزئین شده با سدیم، تعداد مولکول در هر مرحله افزایش داده شد. حداکثر تعداد مولکول هیدروژن روی بستر تزئین شده با فلز سدیم نه مولکول می‌باشد (شکل ۱-و). انرژی جذب آخرین هیدروژن روی بستر برابر با 0.122 eV می‌باشد بنابراین فرایند افزایش مولکول هیدروژن متوقف شد. درصد وزنی مولکول هیدروژن در این حالت 7.74% و انرژی جذب میانگین برابر با 0.198 eV است نتایج نشان می‌دهد تزئین بستر ۸-۱۶-۴ گرافاین باعث ارتقای انرژی جذب مولکول‌های هیدروژن تا حدود سه برابر می‌شود.



شکل ۱: (الف) جایگاه‌های جذب ساختار ۸-۱۶-۴ گرافاین (ب) نمودار ساختار نواری ساختار بهینه شده ۸-۱۶-۴ گرافاین (ج) نمودار ساختار نواری پایدارترین ساختار بستر تزئین شده با فلز سدیم، (د) وضعیت قرارگیری افزایش تعداد مولکول‌های هیدروژن روی بستر تزئین شده با فلز سدیم

منابع و مراجع

- [1] Tromer, R. M., Pereira Júnior, M. L., L. Lima, K. A., Fonseca, A. F., da Silva, L. R., Galvao, D. S., & Ribeiro Junior, L. A. (2023). Mechanical, electronic, and optical properties of 8-16-4 graphyne: A 2d carbon allotrope with dirac cones. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(25), 12226-12234.
- [2] Bandyopadhyay, A., Majumdar, A., Chowdhury, S., Ahuja, R., & Jana, D. (2021). 8-16-4 graphyne: Square-lattice two-dimensional nodal line semimetal with a nontrivial topological Zak index. *Physical Review B*, 103(7), 075137.