

عملکرد کاتالیزوری گرافین تزیین شده با نیکل برای واکنش تولید هیدروژن

فاطمه منقی^۱، حسین محمدی منش^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، شیمی، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی و دانشگاه یزد، (fmotaghi1378@gmail.com)

۲ و * - نویسنده مسئول: دانشیار، شیمی، شیمی فیزیک، دانشکده شیمی و دانشگاه یزد، (mohammadimanesh@yazd.ac.ir)

واژگان کلیدی: واکنش تولید هیدروژن، نظریه تابعی چگالی، نیکل، گرافین، الکتروکاتالیست.

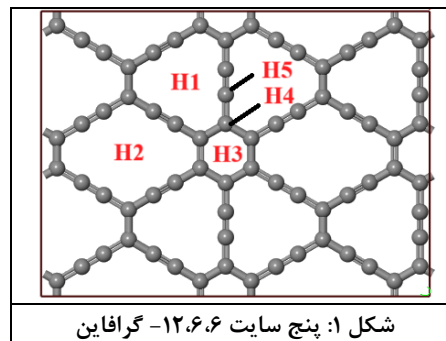
۱- مقدمه

با افزایش جمعیت جهان، تقاضا و مصرف انرژی به طور قابل توجهی تشدید شده است و حدود ۸۵ درصد از این نیاز انرژی به وسیله سوخت‌های فسیلی تأمین می‌گردد (آکر، ۲۰۱۵). یکی از روش‌های امیدوارکننده برای تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی، استفاده از واکنش تولید هیدروژن (HER) از طریق شکافت آب با فوتوکاتالیزور است. هیدروژن به دلیل مزایایی مانند منابع اولیه گوناگون از جمله زیست توده یا آب، بازده انرژی زیاد، سوخت سبز و قابلیت ذخیره‌سازی، جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی است. در این زمینه، بسیاری از پژوهشگران روش‌های مختلفی برای تولید هیدروژن از منابع تجدیدپذیر را بررسی کرده‌اند (لیو، ۲۰۱۲). تولید گاز هیدروژن به عنوان انرژی پاک به یکی از چالش‌های اصلی برای توسعه جامعه جهانی تبدیل شده است. این مسیر تولید سبب مصرف سوخت‌های فسیلی و نیز انتشار دی‌اکسید کربن می‌شود که مطلوب نیست. به همین دلیل، طراحی یک روش پاک، کارآمد و تجدیدپذیر برای تولید هیدروژن عنصری کلیدی برای تحقق موفقیت‌آمیز اقتصاد هیدروژنی است. امروزه شکافت الکتروشیمیایی آب برای تولید هیدروژن و اکسیژن، به عنوان یک روش پاک، کارآمد و پایدار برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی در نظر گرفته شده است، زیرا آب نه تنها مولکول شروع‌کننده بلکه محصول جانبی در چرخه اقتصاد هیدروژن است (گری، ۲۰۰۹). HER فوتوکاتالیستی مزیت‌های متعددی از جمله پایداری، کارآمدی و انعطاف‌پذیری دارد.

۲- روش

در این پژوهش، تمامی محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از کد Dmol3، تابع‌های همبستگی تبادلی (PBE)، تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) و مجموعه پایه دوگانه عددی با توابع قطبش‌پذیر (DNP) انجام شد. نظریه تابعی چگالی با استفاده از تقریب تبادلی - همبستگی، پیوندهای یونی و کووالانسی را به طور دقیق توصیف می‌کند، اما در محاسبه برهمکنش‌های لاندون و واندروالس ناموفق است. این برهمکنش‌ها که نتیجه همبستگی الکترون‌ها هستند، نقشی کلیدی در فعل و انفعالات شیمیایی مانند برهمکنش بین جاذب و جذب شونده دارند. بنابراین، محاسبه دقیق این برهمکنش‌ها می‌تواند به نزدیکی نتایج محاسبات نظری به نتایج تجربی کمک کند. برای در نظر گرفتن سهم برهمکنش‌های بین‌مولکولی، از نظریه تابعی چگالی با تصحیح پراکندگی استفاده شد. ابتدا سلول واحد ۱۲،۶،۶-گرافین بهینه شد و سپس ساختار بهینه شده به ابر سلول ۲×۲ گسترش یافت و مجدداً بهینه‌سازی شد که انرژی کل ابر سلول ۱۲،۶،۶-گرافین به مقدار ۷۴۵۶۷/۰۱۵ eV رسید. مکانیسم فرآیند HER در شرایط استاندارد (pH=0، U=0، P=1 bar و T=298.15)

(K) روی الکتروکاتالیست ۱۲،۶،۶-گرافاین تزیین شده با نیکل بررسی شد. پنج سایت ۱۲،۶،۶-گرافاین در شکل یک نشان داده شده است.



۳- بحث

جذب فلز نیکل در پنج سایت مختلف با فواصل متفاوت روی بستر ۱۲،۶،۶-گرافاین بررسی شده است. مقادیر فاصله نهایی فلز نیکل از بستر، انرژی کل و انرژی جذب نیکل در این پنج سایت ۱۲،۶،۶-گرافاین در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج، سایت H1 به عنوان بهترین سایت انتخاب شد. سپس انرژی آزاد گیبس واکنش تولید هیدروژن در سه سایت فلز نیکل، H4 و H5 پایدارترین ساختار ۱۲،۶،۶-گرافاین تزیین شده به ترتیب ۰/۹۵، ۰/۵۹ و ۰/۱۹ الکترون-ولت محاسبه شد. بنابراین بهترین پتانسیل مازاد در سایت H5 ۰/۱۹ ولت محاسبه گردید.

جدول ۱- مقادیر فاصله نهایی فلز نیکل از بستر، انرژی کل (E_{total}) و انرژی جذب (E_{ad}) در سایت‌های مختلف (حالت عمودی).

Site	Distance (Å)	E_{total} (eV)	ΔE_{ad} (eV)
H1	0.04	-115609.97	-5.93
H2	0.04	-115608.84	-4.80
H3	1.43	-115607.17	-3.13
H4	1.78	-115607.54	-3.51
H5	1.78	-115607.54	-3.51

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از روش‌های محاسباتی مبتنی بر DFT، عملکرد کاتالیزوری ۱۲،۶،۶-گرافاین تزیین شده با نیکل برای HER مورد بررسی قرار گرفت. نتایج محاسبات نشان داد که جذب فلز نیکل برای HER روی پنج سایت مختلف ۱۲،۶،۶-گرافاین با یکدیگر متفاوت است. پس از بررسی دقیق مقادیر انرژی جذب (ΔE_{ads}) فلز نیکل، سایت H1 به عنوان مناسب‌ترین مکان به عنوان بستر تزیین شده انتخاب شد. پتانسیل مازاد (η) برای HER ۰/۱۹ ولت محاسبه شد. علاوه بر این، محاسبات نشان داد که ΔG برای بستر تزیین شده با نیکل (۰/۱۹ eV) بسیار نزدیک به مقدار ایده‌آل (۰ eV) و قابل مقایسه با ΔG کاتالیزورهای پیشرفته‌ی پلاتین (۰/۰۹ eV-) است. با توجه به عملکرد کاتالیستی این بستر می‌تواند به عنوان جایگزینی امیدوارکننده برای الکتروکاتالیست‌های فعلی در فرآیند شکافت آب و به خصوص HER عمل کند.

منابع و مراجع

- [1] Acar, C., & Dincer, I. (2015). Impact assessment and efficiency evaluation of hydrogen production methods. *International journal of energy research*, 39(13), 1757-1768.
- [2] Liao, C. H., Huang, C. W., & Wu, J. C. (2012). Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting. *Catalysts*, 2(4), 490-516.
- [3] Gray, H. B. (2009). Powering the planet with solar fuel. *Nature chemistry*, 1(1), 7-7.