

تزئین بوروفن با اتم اسکاندیوم برای ارتقای ظرفیت جذب هیدروژن در آن

سیما روشن^۱، عادل رئیسی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری تخصصی، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، s.roshan75@grad.kashanu.ac.ir

۲ و * - استاد شیمی، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان،

areisi@kashanu.ac.ir*

واژگان کلیدی: بوروفن، جذب سطحی، ذخیره سازی هیدروژن، نظریه تابعی چگالی

۱- مقدمه

استفاده از هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک، تجدیدپذیر و با ظرفیت بالا برای جایگزینی سوخت های فسیلی، نیازمند یافتن یک محیط ذخیره سازی کارآمد است. به تازگی بوروفن، یک نانوساختار جدید بور به دلیل دارا بودن وزن سبک، برای ذخیره سازی هیدروژن پیشنهاد شده است. دو گروه مانیکس (مانیکس، ۲۰۱۵) و فنگ (فنگ، ۲۰۱۶) رشد ورقه های اتمی بور را روی بستر نقره (۱۱۱) به نام بوروفن گزارش کردند که پایدارترین ساختار در بین صفحات دوبعدی آن، β_{12} می باشد (خو، ۲۰۱۶). در پژوهش حاضر، به منظور درک اساسی از کاربرد ذخیره سازی و بهبود جذب هیدروژن روی بوروفن، اصلاح ساختار بوروفن β_{12} با اتم اسکاندیوم (Sc) با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت. سپس ظرفیت ذخیره سازی H_2 روی ساختار بررسی می شود.

۲- روش های محاسباتی

در این مطالعه تمامی محاسبات با استفاده از نظریه تابعی چگالی اصلاح شده از مرتبه دوم (DFT-D2) به روش گریم و توسط بسته $DMol^3$ موجود در نرم افزار Materials Studio انجام شده است. تقریب شیب عمومی GGA با تابعی تبدالی همبستگی PBE و مجموعه پایه ی DNP برای انجام محاسبات استفاده شده است. مش بندی نقاط k در منطقه ی اول بریلون برابر $7 \times 7 \times 1$ در نظر گرفته شد. انرژی جذب (E_{ads}) مولکول H_2 بر روی ساختارها توسط معادله زیر محاسبه شده است:

$$E_{ads} = [E_{clx} - E_{M-borophene} - E_{H_2}] \quad (1)$$

که در آن E_{clx} ، E_M بوروفن و EH_2 به ترتیب انرژی کمپلکس، بوروفن تزئین شده با اتم Sc و مولکول H_2 هستند.

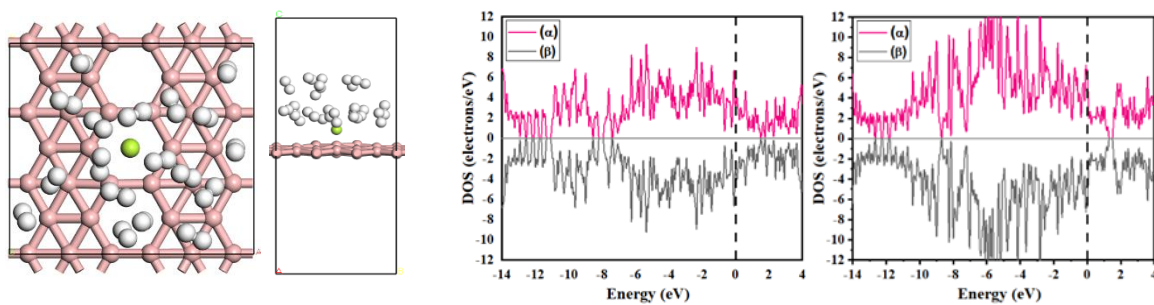
۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر جذب اتم های فلزی روی بوروفن:

ابتدا به منظور بررسی خواص جذب، یک ابرسلول 2×3 از بوروفن β_{12} بهینه سازی شد. سپس یک اتم Sc در هشت موقعیت مختلف و در فواصل مختلف از بوروفن قرار داده شد و برای هر ساختار پس از بهینه سازی، انرژی جذب Sc روی بستر مطابق معادله ۱ محاسبه شد. بر اساس نتایج، مرکز حلقه شش ضلعی بهترین مکان برای تزئین Sc روی بوروفن با بالاترین انرژی جذب برابر $5/24$ الکترون ولت می باشد.

۲-۳- ذخیره سازی هیدروژن روی بوروفن خالص و تزئین شده:

در ادامه به منظور بررسی جذب H_2 روی ساختارها، یک مولکول H_2 در مکان های مختلف $Sc-\beta_{12}$ و بوروفن خالص از جهت های افقی و عمودی قرار داده و بهینه سازی انجام شد. سپس افزایش ظرفیت ذخیره سازی H_2 روی ساختار تزئین شده بررسی شد. نتایج نشان داد که انرژی جذب اولین مولکول H_2 روی نانوصفات بوروفن β_{12} خالص و تزئین شده با اتم اسکاندیوم به ترتیب -0.149 و -0.673 الکترون ولت (حدود $4/5$ برابر) می باشد. بنابراین، می توان گفت که قرار دادن Sc روی بوروفن به طور قابل توجهی برای بهبود انرژی جذب H_2 موثر بوده است. در ادامه افزایش تدریجی مولکول های H_2 روی ساختار بوروفن تزئین شده با اسکاندیوم نشان می دهد که این ساختار می تواند تا ۱۸ مولکول H_2 با میانگین انرژی جذب -0.192 الکترون ولت و ظرفیت ذخیره سازی $9/58$ درصد وزنی را در خود نگه دارد. شکل ۱ پایدارترین پیکربندی را نشان می دهد.



شکل ۱: هندسه بهینه شده $18H_2-Sc-\beta_{12}$ از نمای بالا و جانبی (چپ)، نمودار چگالی الکترونی حالت های $H_2-\beta_{12}$ (میانی) و $H_2-Sc-\beta_{12}$ (راست)

نمودارهای چگالی الکترونی حالت ها (DOS) برای ساختارهای $H_2-\beta_{12}$ (میانی) و $H_2-Sc-\beta_{12}$ (راست) در شکل ۱ نشان داده شده است. این نمودارها نشان می دهند که هیچ شکاف نواری در اطراف سطح فرمی وجود ندارد. تصویر آینه ای خطوط α و β بیانگر این است که این ساختارها خاصیت مغناطیسی ندارند. بر این اساس می توان بیان کرد تزئین اتم اسکاندیوم روی ساختار بوروفن β_{12} ، مطابق با اهداف DOE است و می تواند در طراحی جاذب های جدید H_2 مورد استفاده قرار بگیرد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش خواص الکترونی و ساختاری بوروفن β_{12} تزئین شده با اتم اسکاندیوم و عملکرد جذب و ذخیره سازی هیدروژن روی این ترکیبات مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تزئین اتم اسکاندیوم روی بوروفن می تواند انرژی جذب یک مولکول H_2 را نسبت به ساختار خالص حدود $4/5$ برابر افزایش دهد. همچنین افزایش تدریجی مولکول های H_2 روی بوروفن تزئین شده با اسکاندیوم نشان می دهد که این ساختار می تواند تا ۱۸ مولکول H_2 با میانگین انرژی جذب -0.192 الکترون ولت و ظرفیت ذخیره سازی H_2 $9/58$ درصد وزنی را در خود نگه دارد. نمودارهای DOS هدایت الکتریکی و غیر-مغناطیسی بودن ساختارها را تأیید می کنند. این نتایج نشان می دهد تزئین بوسیله Sc می تواند به طور قابل توجهی انرژی جذب H_2 را افزایش دهد و با توجه به معیارهای DOE این ساختار می تواند در طراحی جاذب های جدید H_2 به کار برده شود.

منابع و مراجع

- [1] Mannix, A. J., Zhou, X. F., Kiraly, B., Wood, J. D., Alducin, D., Myers, B. D., ... & Guisinger, N. P. (2015). Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science*, 350(6267), 1513-1516.
- [2] Feng, B., Zhang, J., Zhong, Q., Li, W., Li, S., Li, H., ... & Wu, K. (2016). Experimental realization of two-dimensional boron sheets. *Nature chemistry*, 8(6), 563-568.
- [3] Xu, S., Zhao, Y., Liao, J., Yang, X., & Xu, H. (2016). The nucleation and growth of borophene on the Ag (111) surface. *Nano Research*, 9, 2616-2622.