

دراسة حسابية لتأثير الليثيوم الممتاز على سعة خزن الهيدروجين في الحالة

الصلبة على الغرافين النقي والمطعم بالبورون

عيسى زين العابدين حسن¹، سفيان محمد نايف²

^{2,1} قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كركوك، كركوك، العراق.

¹isaa.assafly@gmail.com, ²sufianmohammed689@gmail.com

المخلص

يعتبر الهيدروجين واحد من اهم مصادر الطاقة النظيفة والمتجددة الواعدة كبديل لمصادر الطاقة الاحفورية الملوثة للبيئة. تمثل مشكلة التخزين الامن وبكثافة حجمية مقبولة أحد أهم العوائق الرئيسة أمام التطبيق الواسع لتكنولوجيا الهيدروجين. تركز معظم البحوث الحديثة على تطوير تقنيات لتخزين الهيدروجين على شكل مركبات في الحالة الصلبة. في البحث الحالي تمت دراسة امتزاز جزيء الهيدروجين (H_2) على وحدة الخلية الكبيرة ($3 \times 3 \times 1$) للغرافين النقي والغرافين المطعم بذرة البورون والممتاز بذرة الليثيوم بواسطة حسابات المبدأ الأول (الأساسية) First Principle Calculations بطريقة نظرية الكثافة الدالية (Density Functional Theory DFT) وبتقريب الكثافة الموضعي (Local Density Approximation LDA) لوصف طاقة التبادل - الارتباط بين الالكترونات المتفاعلة واستخدام مجموعة الأساس (Double Numerical Plus polarization DNP) التي تعطي دقة عالية في الحسابات وعينت مناطق بريليون على ($2 \times 2 \times 1$). ان طاقة الارتباط لجزيئات الهيدروجين الممتزة على سطح الغرافين الممتاز بذرة الليثيوم كانت بين (0.2-0.4 eV) وبنسبة خزن (6.74 wt.%) والتي تحقق معيار السعة الوزنية المحددة من قبل قسم الطاقة، و طاقة الارتباط لجزيئات الهيدروجين الممتزة على سطح الغرافين الممتاز بذرة الليثيوم والمطعم بذرة البورون كانت بين (0.23-0.32 eV) وبنسبة خزن (6.67 wt.%) وهي بذلك تحقق معيار السعة الوزنية النهائية (6.5 wt.%) المحددة من قبل قسم الطاقة (Department of Energy). نستنتج ان تطعيم ذرة البورون في احد حلقات الغرافين السداسية في

وحدة الخلية الكبيرة ($3 \times 3 \times 1$) لعب دوراً في زيادة استقرارية سطح الغرافين وتقليل طاقة الارتباط التي تساهم في تقليل درجة حرارة عملية انتزاع الهيدروجين.

الكلمات الدالة: امتزاز الهيدروجين؛ خزن الهيدروجين؛ نظرية الكثافة الدالية؛ الغرافين.

DOI: 10.32894/kujss.2021.167516

Computational Study of the Effect of Adsorbed Lithium on Solid State Hydrogen Storage Capacity of Pristine and Boron Doped Graphene

Isaa Zain Alabdien Hassan¹, Sufian Mohammed Nayif²

^{1,2} Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, University of Kirkuk,
Kirkuk, Iraq.

¹isaa.assafly@gmail.com, ²sufianmohammed689@gmail.com

Abstract

Hydrogen is considered one of the most promising source of clean and renewable energy as an alternative for environment polluting fossil fuel resources. The safe and reasonable volumetric density storage represent the main problem facing the hydrogen technology. Most of the research nowadays are focusing on development of new technologies for solid state storage of hydrogen. At the present study, The adsorption of hydrogen molecule (H_2) has been studied on the supercell ($3 \times 3 \times 1$) of pure graphene and doped graphene with boron atom and adsorbed with lithium atom by first principle calculations with DFT method. We choice local density approximation (LDA) To describe the exchange-correlation energy between the interacting electrons and the basis set (Double Numerical Plus polarization DNP), the regions of a Brillion zone are set to ($2 \times 2 \times 1$). The binding energy of hydrogen molecules adsorbed on the surface of graphene adsorbed by the lithium atom was between (0.2-0.4 eV) and with a storage ratio (6.74 wt.%), Which meets the gravitational capacity standard specified by the energy department, And the binding energy of hydrogen molecules adsorbed on the surface of graphene adsorbed by the lithium atom and doped with the boron atom was between (0.23-0.32 eV) and with a storage ratio (6.67 wt.%), Thus meeting the standard for the final mass

capacity (6.5 wt.%) Specified by the Department of Energy. We conclude that the doping of the boron atom into one of the six graphene rings in the large unit cell ($3 \times 3 \times 1$) played a major role in increasing the stability of the graphene surface and reduce the binding energy that contributes to reducing the temperature of the hydrogen desorption process.

Keywords: Hydrogen Adsorption; Hydrogen Storage; Density Functional Theory; Graphene.

DOI: 10.32894/kujss.2021.167516

1. المقدمة:

يحظى الهيدروجين باهتمام واسع ليكون طاقة المستقبل بديلاً للطاقة من الوقود الأحفوري (Fossil fuel) والذي لا يزال مصدر الطاقة الرئيس بالرغم من تعدد مساوئه وأهمها الاحتباس الحراري. لذا جاء ما يبرر الاهتمام الكبير بالهيدروجين ليكون طاقة المستقبل، فعندما نتكلم عن الهيدروجين فإننا نتكلم عن مصدر دائم ومتجدد (renewable) ونضيف حيث يوجد الهيدروجين في الطبيعة بشكل مركبات (متحداً مع العناصر الأخرى) بكثرة ومن أهم هذه المركبات هي الماء (H_2O) والهيدروكربونات (غاز الميثان CH_4 ، الغاز الطبيعي). للحصول على الهيدروجين يتم أولاً باستخلاصه من مصادره وعمليات الاستخلاص هذه تحتاج إلى مصدر أولي للطاقة سواء كانت هذه الطاقة (كهربائية – حرارية – ضوئية) ومن هنا نصل إلى نتيجة بأن الهيدروجين ليس مصدراً أولياً للطاقة وإنما هو حامل للطاقة (Energy carrier) [1]. حاملات الطاقة تستخدم لنقل وتخزين وتوصيل الطاقة بشكل يمكن استخدامه بسهولة وتعد الكهرباء أفضل مثال معروف لحاملات الطاقة [2]. تستخدم طاقة الهيدروجين بشكل أساسي في وكالة ناسا (NASA) الفضائية بسبب كفاءة وقدرة طاقته التي تمكنه من إطلاق الصواريخ بسرعة في مهمات استكشاف الفضاء ويستخدم الهيدروجين السائل كمخزون طاقي في مكوك الفضاء والمركبات الفضائية الأخرى في حين تستخدم خلايا وقود الهيدروجين (Hydrogen Fuel Cells) لإنتاج الكهرباء للمنظومة وتزويد أفراد الطاقم بالماء النقي [2]. إن كميات الطاقة المخزنة في كيلو غرام واحد من الهيدروجين هي الأكبر من مثيلاتها فطاقة الهيدروجين هي (143 MJ Kg^{-1}) وطاقة البنزين (46.6 MJ Kg^{-1}) أي إن طاقة الهيدروجين تكون ثلاثة أضعاف الطاقة الموجودة في البنزين وهذا يعني إن السيارة التي تستخدم الهيدروجين كوقود تسير لمسافات أكثر من التي تستخدم البنزين كوقود بنفس الكتلة.

تجرى دراسات مكثفة حالياً لإيجاد طرق بديلة لخصن الهيدروجين في الحالة الصلبة يمكن استخدامها بخلايا الوقود. كدراسة عمر وآخرون (2018) [3] المنفذة بحسابات المبدأ الأول (الأساسية) وبطريقة نظرية الكثافة الدالية باستخدام برنامج ($Dmol^3$) على وحدة الخلية الكبيرة ($4 \times 4 \times 1$) المكونة من 32 ذرة كربون الممتزة بذرة النيوبيوم (Nb)، تأثير طاقة التبادل- الارتباط على تفاعل الكترول-الكترول تمت بتقريب التدرج المعمم (GGA) وبمجموعة الأساس (DNP) ومناطق بريليون عينة على ($2 \times 10 \times 10$). بينت نتائج الدراسة مواضع الاستقرار وطاقات الارتباط وسعة خصن الهيدروجين حيث كان الموقع المفضل لامتزاز ذرة النيوبيوم على سطح الغرافين هي فوق مركز الحلقة السداسية للغرافين بطاقة ارتباط (1.783 eV) ومعدل طاقة الارتباط لامتزاز جزيء الهيدروجين على جانبي سطح الغرافين (Double side) الممتز بذرة النيوبيوم (Nb) بين ($0.475-0.680 \text{ eV}$) ونسبة خصن (8 wt.%).

دراسة عمر وآخرون (2016) [4] المنفذة بحسابات المبدأ الأول وبطريقة نظرية الكثافة الدالية باستخدام برنامج ($Dmol^3$) على وحدة الخلية الكبيرة ($3 \times 3 \times 1$) المكونة من 18 ذرة كربون الممتزة بذرة النحاس (Cu)، تأثير طاقة التبادل-الارتباط لتفاعل الإلكترونات فسرت بواسطة تقريب الكثافة الموضعي (LDA) واستخدمت مجموعة الأساس (DNP) وعينت مناطق بريليون على ($2 \times 5 \times 5$). بينت نتائج الدراسة الموقع المفضل لامتزاز ذرة النحاس وهي جسر بين ذرتي الكربون بطاقة ارتباط (0.869 eV) ومعدل طاقة الارتباط لامتزاز جزيء الهيدروجين على سطح الغرافين الممتز بذرة النحاس بين ($0.4-0.7 \text{ eV}$) ونسبة خصن الهيدروجين بحدود (4.31 wt.%).

دراسة يي مينغ مي وآخرون (2015) [5] أجريت بواسطة حسابات المبدأ الأول (الأساسية) بطريقة نظرية الكثافة الدالية (DFT) من حزمة Vienna ab initio simulation package VASP على وحدة الخلية ($4 \times 4 \times 1$) المكونة من 32 ذرة كربون الممتزة بذرة اللانثانوم (La). وصفت طاقة التبادل-الارتباط بين الإلكترونات المتفاعلة بتقريب الكثافة الموضعي (LDA) وعينت مناطق بريليون على ($1 \times 5 \times 5$). بينت نتائجها الموقع المفضل لامتزاز ذرة (La) على سطح الغرافين النقي فوق مركز الحلقة السداسية للغرافين بطاقة ارتباط (2.99 eV) وعند تطعيم سطح الغرافين بذرة بورون (B) (أحدى الحلقات السداسية للغرافين) زادت طاقة الارتباط لذرة (La) لتصبح (4.59 eV). معدل طاقة الارتباط

لجزيء الهيدروجين (H_2) على سطح الغرافين الممتز بذرة (La) والمطعم بذرة (B) بحدود (0.52-0.65 eV) يلاحظ ان ذرة (La) تلعب دروا مهما كوسط لزيادة سعة خزن الهيدروجين.

الغرافين عبارة عن طبقة احادية من ذرات الكربون المترتبة في بعدين (2d) سمكها يعادل قطر ذرة كربون واحدة وببنيتها البلورية سداسية، يتألف الغرافين من ذرات الكربون النقية ذات التهجين (SP^2) لمدار (1s orbital) ومدار (2p orbitals) التي تكون مرتبة في شبكة سداسية منتظمة مشابهة لبيوت النحل المتراصة [6].

يهدف البحث الحالي لإجراء دراسة حسابية لكفاءة امتزاز جزيئات الهيدروجين على سطح الغرافين النقي والمطعم بالبورون والمفعّل بذرة الليثيوم وحساب معدل طاقة ارتباطها التي تعطي مؤشر على درجة حرارة الانتزاز. ولغرض تقليل وقت الحسابات تمت دراسة الامتزاز على وجه واحد فقط لغرض المقارنة مع الدراسات المشابهة.

2. الجزء النظري:

تعتبر معادلة شرودنغر (Schrödinger equation) البنية الرئيسة للفيزياء الكمية والكيمياء النظرية. تم كتابتها من قبل العالم الألماني اروبين شرودنغر عام 1925 وصفت لأول مرة الحالة الموجية للإلكترون.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2)$$

يمكن حل معادلة شرودنغر للأنظمة التي تحوي الكترونات واحداً في غلافها الخارجي (ذرة الهيدروجين) اما الأنظمة التي تحوي اكثر من الكترون فانه لا يمكن حلها بدون تقريبات. معادلة شرودنغر لعدد N من الذرات تعطى بالعلاقة الاتية [7]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

المؤثر الهاملتوني ($\hat{H}$) (Hamiltonian Operator) للنواة والالكترون يمكن كتابته :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3)$$

حيث ان:

$\hat{T}_n$: مؤثر الطاقة الحركية للنواة.

$\hat{T}_e$: مؤثر الطاقة الحركية للإلكترون.

$\hat{V}_{en}$: مؤثر التأثير المتبادل بين الالكترون والنواة.

$\hat{V}_{ee}$: مؤثر التأثير المتبادل بين الالكترون-الالكترون.

$\hat{V}_{nn}$: مؤثر التأثير المتبادل بين نواة-نواة.

تقريب بورن - اوينهايمر يأخذ الاختلاف الكبير في الكتل (فرق الكتل) بين النواة والالكترون حيث تكون النواة اقل ب 1800 مرة من الالكترون، من هذا المنطلق يمكن اعتبار النواة ثابتة بالنسبة للإلكترون ($\hat{T}_n = 0$) وطاقة الجهد (Potential energy) لنواة-نواة تعتبر ثابتة [8,7].

المجمل الكلي للمؤثر الهاملتوني يخفض الى الهاملتون الالكتروني (electronic Hamiltonian):

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (4)$$

لا يمكن حل المعادلات انفاً بالطرق الرياضية المعروفة لذلك تستخدم عدة نظريات لحلها كنظرية الكثافة الدالية (المستخدمة في بحثنا) وهارترى-فوك (Hartree-Fock).

نظرية الكثافة الدالية تستخدم للتحقق من التركيب الالكتروني (حساب المستوى الأرضي) لنظام متعدد الجسيمات وفي تفسير الخصائص الفيزيائية للمواد وحساب بنية حزم الطاقة وحساب طاقة ربط الجزيء. ان دراسة أنظمة الجزيئات تزداد تعقيدا بازدياد عدد الذرات كالبروتينات وانايب الكربون النانوية، فطريقة هارترى-فوك تعتمد على دالة الموجة لحساب البنية الالكترونية لنظام معقد مكون من عدد N من الذرات بينما في نظرية الكثافة الدالية الفكرة الأساسية تعتمد على استبدال دالة الموجة بالكثافة الالكترونية ($\rho(r)$ electronic density). الدالية عبارة عن دالة الدالة (أي دالة لدالة أخرى) ومن هنا تم اختيار اسم نظرية الكثافة الدالية [10,9]. ان هدف نظرية الكثافة الدالية في اعتمادها على استبدال دالة الموجة

بالكثافة الالكترونية هو تحويل مسألة النظام المتعدد الجسيمات الى مسألة أحادية المتمثلة بالكثافة الالكترونية التي يمكن حسابها بثلاثة متغيرات فقط اي تقليل عدد المتغيرات الداخلة في الحساب.

3. الحسابات:

تم في البحث الحالي استخدام حسابات المبدأ الأول (الأساسية) (first principle calculation) بطريقة نظرية الكثافة الدالية (DFT) المدمج في برنامج (Dmol3) على وحدة الخلية الكبيرة (supercell) $(3 \times 3 \times 1)$ للغرافين النقي (pristine graphene) والغرافين المطعم (doped graphene) بذرة البورون (B) والممتز (adsorbed) بذرة الليثيوم (Li). شملت مراحل الحسابات التي أجريت على هذه النماذج تهيئة البنية الفراغية (Geometry optimization) و طاقة الارتباط (Binding energy) وتوزيع الشحنات.

تم وصف طاقة التبادل-الارتباط (exchange-correlation energy) بين الكثرونات جزيء الهيدروجين (H_2) و سطح الغرافين بطريقة نظرية الكثافة الدالية (DFT) بتقريبين اساسيين هما تقريب الكثافة الموضعي (local density approximation LDA) وتقريب التدرج المعمم (generalized gradient approximation GGA). يعد وصف تأثير التبادل- الارتباط بواسطة تقريب (LDA) أفضل من تقريب (GGA) كون النتائج بتقريب (LDA) تُبين توافق مقبول مع النتائج العملية

فدراسة الهام بهشتي وآخرون (2011) [11] بينت ان قيم طاقة الارتباط المحسوبة بتقريب (LDA) تكون اعلى بينما تكون القيم المحسوبة بتقريب (GGA) تكون ادنى مقارنة بالقيم العملية ووثقتها الدراسة بمقارنة النتائج مع نتائج حساب نظرية اضطراب مولر-بليست (Moller-Plesset perturbation theory MP2) التي أدخلت على طريقة هارترى-فوك لتحسين دقتها بأضافة تأثير التبادل- الارتباط للإلكترونات المتفاعلة كونها تعطي نتائج اكثر دقة (على حساب الوقت) وتحاكي بشكل جيد طاقة الارتباط الفيزيائية (قوى فاندرفالز) التي تحدث عند امتزاز جزيء الهيدروجين على سطح الغرافين. بينت نتائج هذه الدراسة ان قيم الطاقة والبنية بحسابات (LDA) تكون مقارنة جدا مع نتائج (MP2). عندما تتداخل (overlap) كثافة الالكترون (electron densities) لجزيء الهيدروجين (H_2) و سطح الغرافين بشكل ضعيف، فان دالية كثافة طاقة التبادل-الارتباط (exchange-correlation energy density functional) ينتج عنها تفاعل تجاذبي

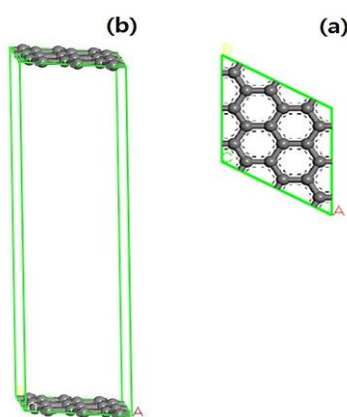
(attractive interaction) وهكذا فان الزيادة (overestimates) في قيم طاقة الارتباط المحسوبة بتقريب (LDA) يمكن تعويضها بأهمال تفاعل فاندرفالز [12].

تم تطبيق الشروط الحدود الدورية (periodic boundary condition) على وحدة الخلية الكبيرة ($3 \times 3 \times 1$) المكونة من 18 ذرة كربون وثوابت الشبكة (lattice parameters) كانت ($a = b = 7.37 \text{ \AA}$) حيث (a,b) تمثل المسافة على سطح الخلية و ($c = 30.0 \text{ \AA}$) لتقليل تفاعل الطبقات المتداخلة حيث (c) تمثل البعد بين الطبقتين.

استنادا لما تم ذكره انفاً، تم استخدام تقريب الكثافة الموضعي (LDA) في حساباتنا ومجموعة الأساس (basis set) (Double numerical plus polarization DNP) والتي تعطي دقة عالية في الحسابات [4]. للحصول على دقة مناسبة فقد استخدمت قيم سماحية التقارب (convergence tolerance) للطاقة الكلية ($1.0 \times 10^{-6} \text{ Ha}$) لغرض انهاء الحسابات وعينت مناطق بريليون (Brillion zone) على ($2 \times 2 \times 1$) لجميع الخلايا المدروسة.

3.1 امتزاز ذرة الليثيوم (Li) على سطح الغرافين:

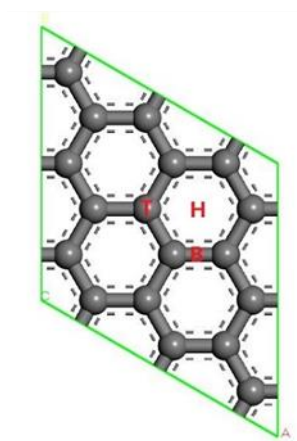
أجريت الحسابات بتطبيق الشروط الحدودية الدورية على وحدة الخلية الكبيرة ($3 \times 3 \times 1$) المكونة من 18 ذرة كربون وثوابت الشبكة كانت ($a = b = 7.37 \text{ \AA}$) كما موضح في الشكل (a) مع نطاق فراغي ($c = 30.0 \text{ \AA}$) لتقليل تفاعل الطبقات المتداخلة كما موضح في الشكل (b).



شكل (a) 1): وحدة الخلية ($3 \times 3 \times 1$)، (b) 1): النطاق الفراغي بين طبقتي الغرافين.

هناك ثلاثة مواقع (site) محتملة لامتزاز ذرة الليثيوم على سطح الغرافين كما موضح في الشكل 2 وهي:

- فوق مركز الحلقة السداسية للغرافين (Hole H).
- فوق الاصرة بين ذرتي الكربون (Bridge B).
- فوق ذرة الكربون مباشرة (Top T).



شكل 2: مواقع الامتزاز المحتملة لذرة الليثيوم.

تم حساب طاقة الارتباط (binding energy) لامتماز ذرة الليثيوم على سطح الغرافين بالعلاقة الاتية [4]:

$$E_b = \frac{-[E_{\text{graphene+metal}} - (E_{\text{graphene}} + nE_{\text{metal}})]}{n} \quad (1)$$

حيث ان:

$E_{\text{graphene+metal}}$: الطاقة الكلية للنظام مع عدد n من ذرات الليثيوم التي تمتز على سطح الغرافين.

E_{graphene} : الطاقة الكلية لسطح الغرافين.

E_{metal} : الطاقة الكلية لذرة الليثيوم.

3.2 امتزاز جزيء الهيدروجين (H_2) على سطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم (Li):

أجريت تهيئة البنية الفراغية (geometry optimization) وفق الشروط الحدودية المذكورة انفاً لامتماز جزيئات

الهيدروجين (H_2) على سطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم بإضافة جزيء هيدروجين واحد كل مرة وتثبيتها وحساب طاقة

ارتباطها وفق العلاقة الاتية [13]:

$$E_{bH_2} = -[E_{\text{graphene+metal+mH}_2} - E_{H_2} - E_{\text{graphene+metal+(m-1)H}_2}] \quad (2)$$

وحساب معدل طاقة الارتباط وفق العلاقة الاتية [13]:

$$E_{\text{baver}} = \frac{-[E_{\text{graphene+metal+mH}_2} - (E_{\text{graphene+metal}} + mE_{H_2})]}{m} \quad (3)$$

حيث ان:

$E_{\text{graphene+metal+mH}_2}$: الطاقة الكلية لسطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم مع عدد (m) من جزيء الهيدروجين.

$E_{\text{graphene+metal+(m-1)H}_2}$: الطاقة الكلية لسطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم مع عدد (m-1) من جزيء الهيدروجين.

$E_{\text{graphene+metal}}$: الطاقة الكلية لسطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم.

E_{H_2} : الطاقة الكلية لجزيء الهيدروجين (H_2).

تم حساب النسبة المئوية لخزن الهيدروجين على سطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم وفق العلاقة الاتية [14]:

$$H_2(\text{wt}\%) = \left[\frac{M_{H_2}}{M_{H_2} + M_c + M_m} \right] \times 100\% \quad (4)$$

حيث ان:

M_{H_2} : تمثل كتلة جزيء (H_2) الكلية الممتزة على سطح الغرافين.

M_c : تشير لكتلة الغرافين (وحدة الخلية $1 \times 3 \times 3$).

M_m : تمثل كتلة الذرة الممتزة (ذرة الليثيوم Li).

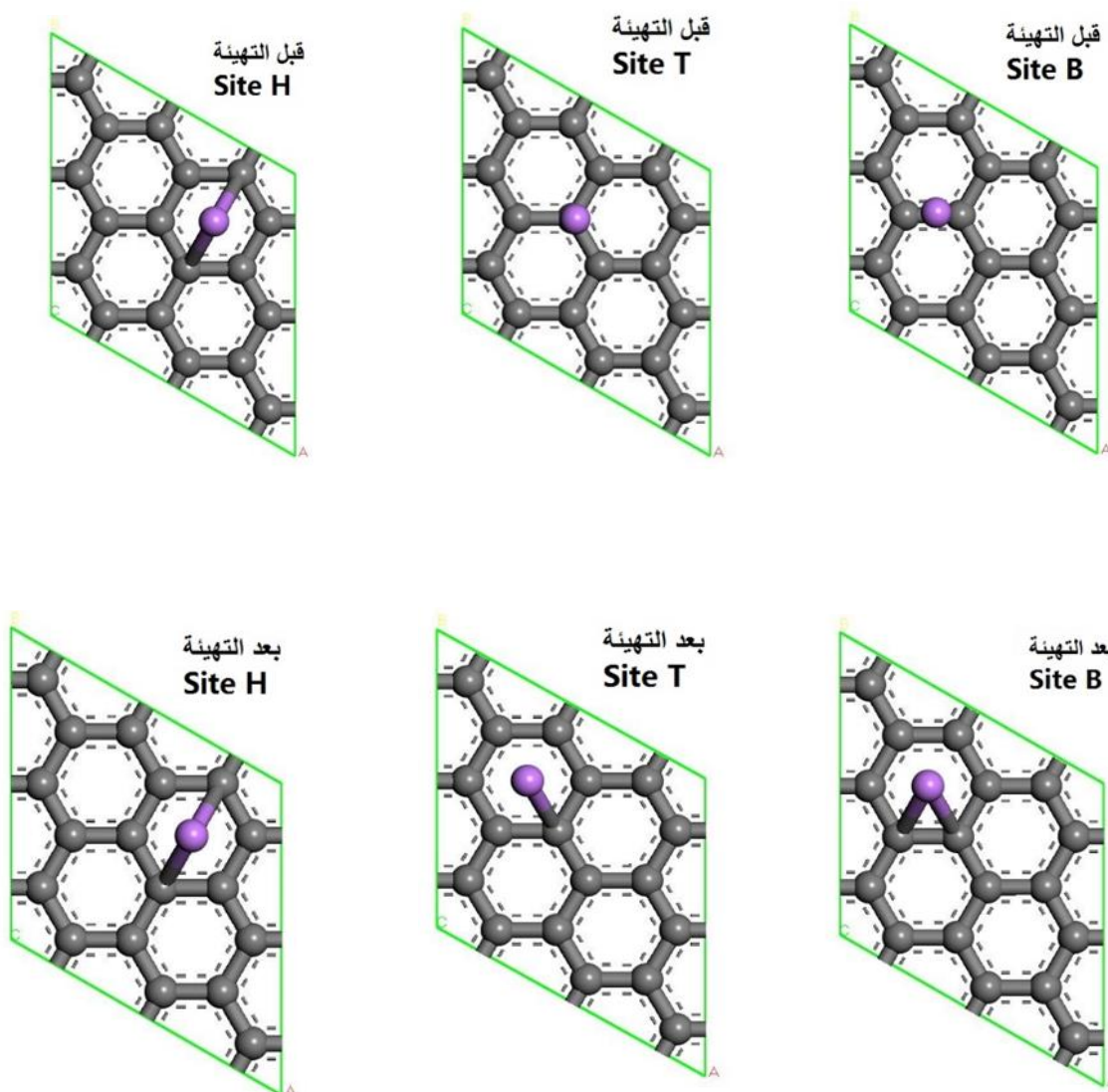
4. النتائج والمناقشة :

4.1 امتزاز ذرة الليثيوم (Li) على سطح الغرافين:

بعد اجراء تهيئة البنية الفراغية للمواقع الثلاث المحتملة والموضحة في الشكل 2 وجد ان الموقع المفضل (favorite

site) لامتزاز ذرة الليثيوم هي فوق مركز الحلقة السداسية للغرافين (H). فعند تهيئة ذرة الليثيوم على الموقع (B) فوق

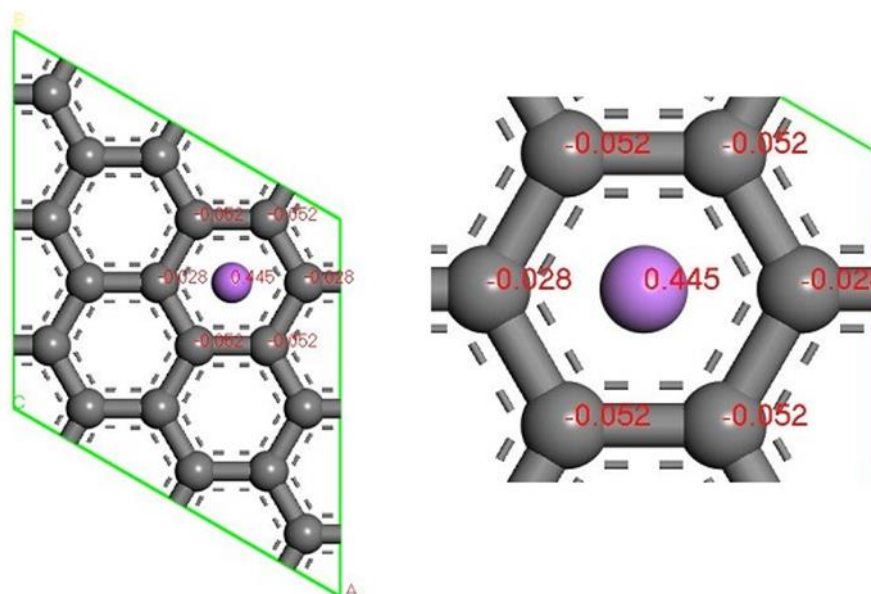
الاصرة بين ذرتي الكربون والموقع (T) فوق ذرة الكربون مباشرة انزلحت ذرة الليثيوم خلال عملية التهيئة الى الموقع (H) فوق مركز الحلقة السداسية وهذا يدل انه الموقع المفضل والأكثر استقراراً وهذا يتفق مع ما وجد في دراسة [15]، كما موضح بالشكل 3. ان طاقة الارتباط المحسوبة وفق العلاقة (1) لذرة الليثيوم الممتزة على سطح الغرافين (2.32 eV) مقارنة مع ما وجد في دراسة [16] التي كانت (2.09 eV) على نفس وحدة الخلية (1 × 3 × 3).



شكل 3: مواقع الامتزاز قبل وبعد تهيئة ذرة الليثيوم (اللون البنفسجي) على سطح الغرافين (اللون الرصاصي).

ان ذرات المواد الممتزة على سطح الغرافين تكون وسط فعال في زيادة سعة خزن الهيدروجين. ولكن، احد اهم عيوبها هي ان ذرات هذه المواد تتجمع على شكل عناقيد (clusters) عندما تكون تراكيزها عالية وذلك بسبب طاقة التلاصق

الكبيرة (cohesive energy) التي تمتلكها والتي تعمل بشكل كبير على خفض (reduce) امتصاص سطح الغرافين للهيدروجين [17]. يمكن ان تتجمع ذرات هذه المواد على شكل عناقيد اذا كانت قريبة من بعضها او طاقة تلاصقها (cohesive energy) اكبر من طاقة ارتباطها (binding energy) على سطح الغرافين، ففي ذرة الليثيوم (Li) طاقة التلاصق العملية (1.63 eV) والنظرية (1.81 eV) [18] وعند مقارنتها بطاقة ارتباط حساباتنا (2.32 eV) يتضح لنا ان ذرة الليثيوم لا تتجمع على شكل عناقيد بهذه النسبة خلال عملية انتزاز (desorption) الهيدروجين.



شكل 4: قيم شحنات ذرات الكربون (اللون الرصاصي) القريبة من ذرة الليثيوم (اللون البنفسجي).

تم الحصول على شحنات ذرات الكربون وذرة الليثيوم بواسطة تحليل موليكاني (Mulikan analysis)، كما موضح في الشكل 4. ان ذرة الليثيوم الممتزة على سطح الغرافين شحنتها موجبة (0.44) وذرات الكربون القريبة منها شحنتها السالبة محصورة بين (0.028-0.052). بسبب انتقال الالكترونات من الشحنة الموجبة لذرة الليثيوم الى الشحنة السالبة لطبقة الغرافين فانه ينتج عن ذلك تولد مجال كهربائي يقلل من تجمع ذرات الليثيوم على شكل عناقيد [16].

4.2 امتزاز جزيء الهيدروجين (H_2) على سطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم (Li):

أجريت تهيئة البنية الفراغية وفق الشروط الحدودية المذكورة انفاً لامتزاز جزيئات الهيدروجين (H_2) على سطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم بإضافة جزيء هيدروجين واحد كل مرة وتثبيتها وحساب طاقة ارتباطها من العلاقة (2) ومعدل طاقة الارتباط من العلاقة (3).

جدول 1: المسافة وقيم طاقة الارتباط المحسوبة عند امتزاز جزيئات H_2 على سطح غرافين ممتز بذرة Li.

E_{baver} (eV)	E_{bH_2} (eV)	d_{H_2-c} (Å)	d_{H_2-Li} (Å)	d_{Li-c} (Å)	عدد H_2 الممتز
0.349	0.349	2.41	2.06	2.19	1
0.342	0.336	2.42	2.09	2.20	2
0.325	0.290	2.43	2.10	2.21	3
0.308	0.259	2.69	2.47	2.23	4
0.278	0.159	4.80	2.94	2.26	5
0.256	0.142	3.96	4.25	2.26	6
0.251	0.226	2.61	3.76	2.27	7
0.244	0.191	2.63	3.39	2.25	8

حيث ان:

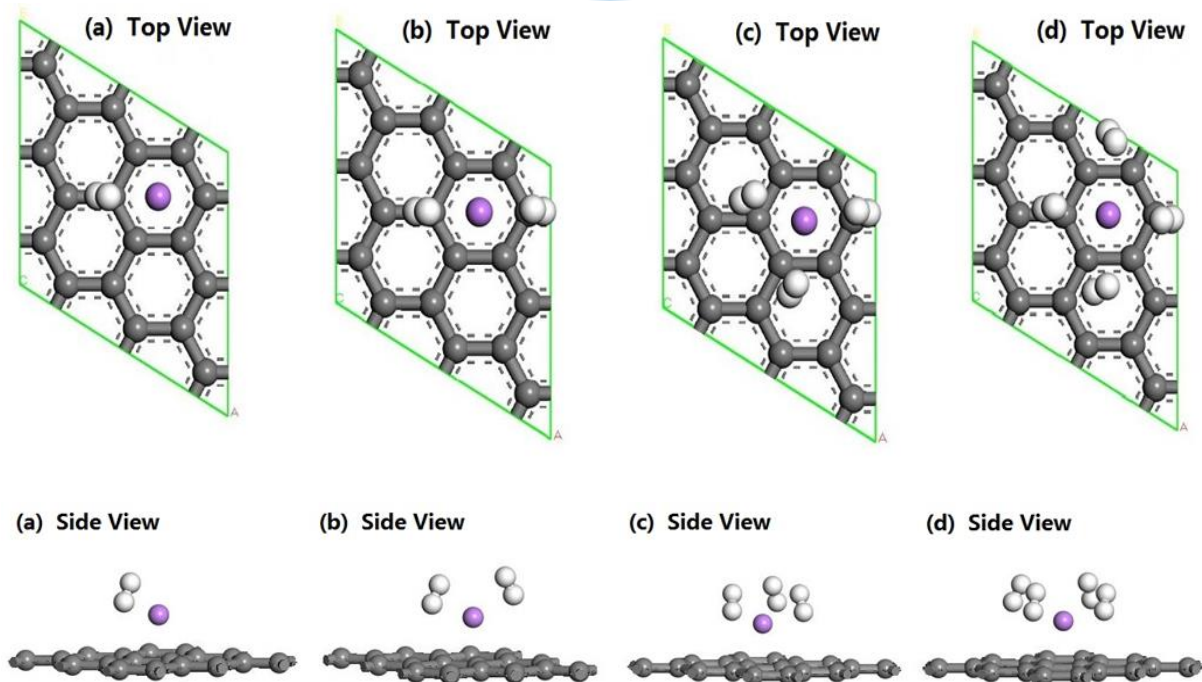
d_{Li-c} : بعد ذرة الليثيوم (Li) عن اقرب ذرة كربون (C).

d_{H_2-Li} : بعد جزيء (H_2) عن ذرة الليثيوم (H_2).

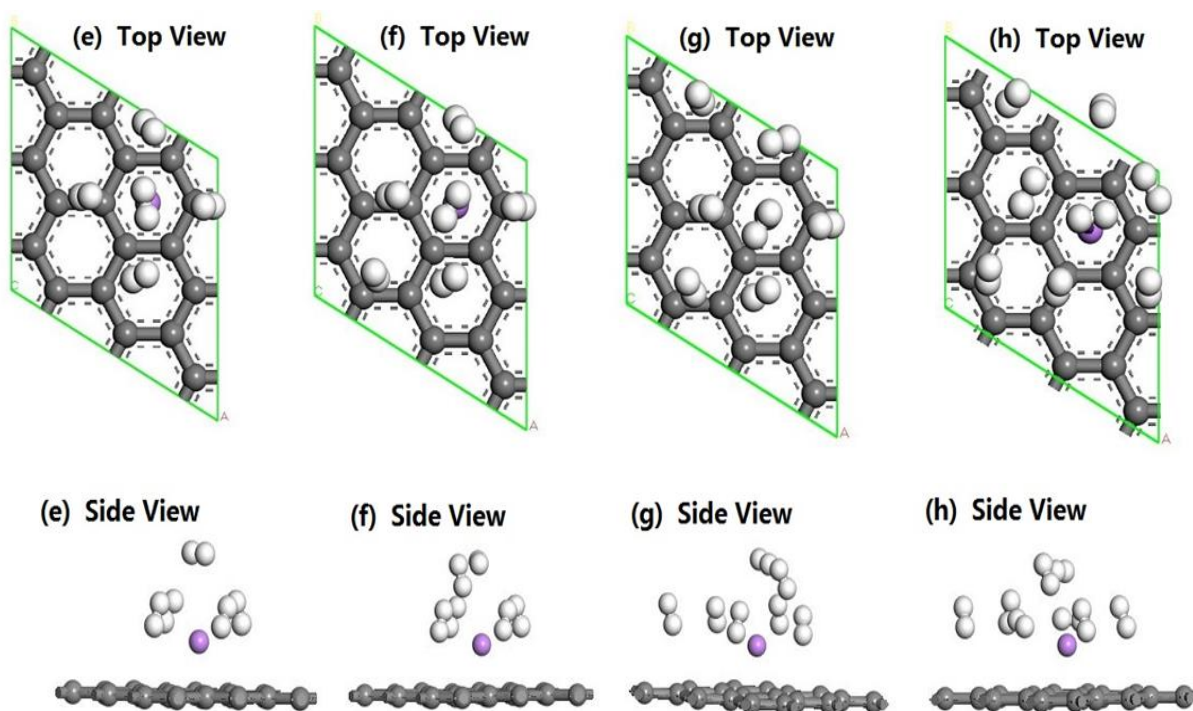
d_{H_2-c} : بعد جزيء (H_2) عن اقرب ذرة كربون (C).

E_{bH_2} : طاقة ارتباط جزيء الهيدروجين (H_2) على سطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم (Li).

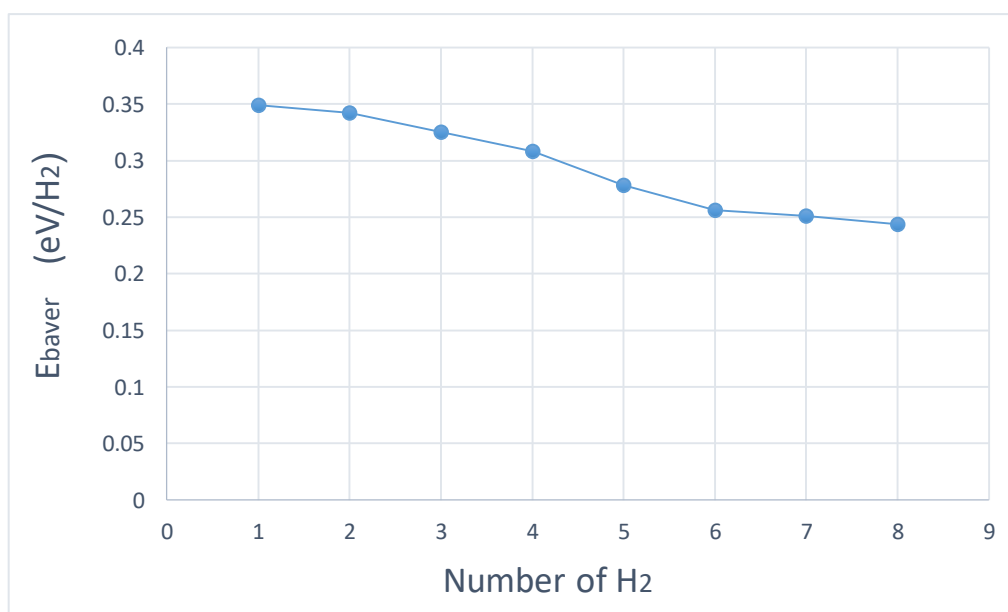
E_{baver} : معدل طاقة الارتباط لامتزاز جزيء (H_2) على سطح الغرافين الممتز بذرة (Li).



شكل 5: امتزاز (adsorption) جزيء H_2 (اللون الأبيض) على سطح الغرافين (اللون الرصاصي) الممتز بذرة Li (اللون البنفسجي)



يلاحظ من الشكل (5 a) ان اول جزيء (H_2) تم امتزازه استقر على الموقع (B) فوق الاصرة بين ذرتي الكربون وكانت المسافة بين ذرتي الهيدروجين قبل التهيئة ($d_{H-H} = 0.74 \text{ \AA}$) المطابقة للنتائج العملية [19] ازدادت قليلا لتكون ($d_{H-H} = 0.76 \text{ \AA}$) وعند إضافة جزيء (H_2) ثاني واجراء التهيئة وجد ان جزيء (H_2) الثاني استقر ايضا على الموقع (B) كما موضح في الشكل (5 b) وعند إضافة جزيء (H_2) الثالث واجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر على جانب الموقع (B) كما موضح في الشكل (5 c) وبإضافة جزيء (H_2) الرابع واجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر على الموقع (H) فوق مركز الحلقة السداسية للجرافين كما موضح في الشكل (5 d) وبإضافة جزيء (H_2) الخامس واجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر على الموقع (H) كما موضح في الشكل (5 e) وعند إضافة جزيء (H_2) السادس واجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر بالقرب من الموقع (B) كما موضح في الشكل (5 f) وعند إضافة جزيء (H_2) السابع واجراء تهيئة البنية الفراغية وجزيء (H_2) الثامن واجراء تهيئة البنية الفراغية لوحظ انهما استقرا بالقرب من الموقع (B) كما موضح في الشكلين (5 g) و (5 h). يلاحظ من الجدول (1) ان العلاقة بين معدل طاقة الارتباط مع عدد جزيئات (H_2) الممتازة عكسية فعند زيادة عدد جزيئات (H_2) الممتازة يقل معدل طاقة الارتباط وهذا يتفق مع دراسات [18,16,15]. كما موضح في الشكل (6).

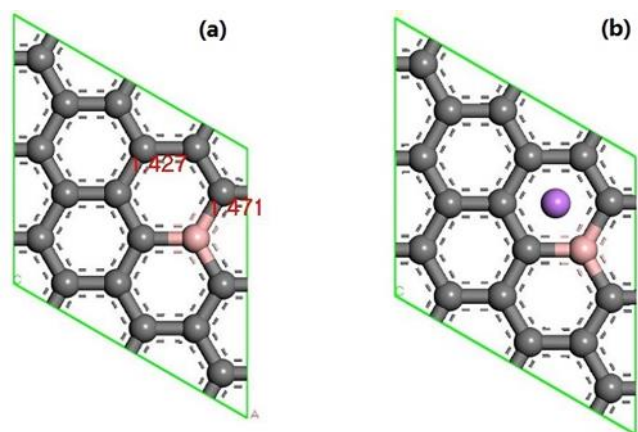


الشكل 6: مخطط العلاقة بين عدد جزيئات الهيدروجين الممتازة ومعدل طاقة الارتباط.

ان معدل طاقة ارتباط امتزاز جزيئات الهيدروجين (H_2) يجب ان تكون بين (0.2–0.8 eV) (المحصورة بين الامتزازين الفيزيائي والكيميائي) لحدوث عملية الامتزاز والانتزاز تحت شروط مقبولة (under ambient condition) [20] وان قيم طاقة الارتباط المحسوبة لدينا مقارنة مع دراسة [16] وضمن المدى المرغوب (0.2–0.8 eV). وجد ان نسبة خزن الهيدروجين على سطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم لدينا كانت (6.74 wt.%) وهي اكبر من دراسة [16] التي كانت (4.32 wt.%) والسبب في ذلك يعود الى عدد امتزاز جزيء H_2 . ففي دراسة [16] كان العدد الكلي لامتزاز جزيء الهيدروجين على سطح الغرافين الممتز بذرة الليثيوم هي خمس جزيئات ($5 H_2$) اما في بحثنا فتم امتزاز ثمان جزيئات (8 H_2). ان نسبة الخزن (6.74 wt.%) تحقق معيار السعة الوزنية النهائية (6.5 wt.%) المحددة من قبل قسم الطاقة (DOE) [21].

4.3 امتزاز ذرة الليثيوم (Li) على سطح الغرافين المطعم بذرة البورون (B):

طبقت الشروط الحدودية الدورية المذكورة انفاً على وحدة الخلية الكبيرة ($3 \times 3 \times 1$) وبعد اجراء تهيئة البنية الفراغية تم حساب طول اصرة (C-C) فكانت ($d_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$) وعند استبدال ذرة الكربون بذرة بورون واجراء تهيئة البنية الفراغية ازدادت طول اصرة (C-B) فأصبحت ($d_{C-B} = 1.47 \text{ \AA}$)، كما موضح في الشكل 7.



شكل 7: (a) طول اصرة C-C (الكربون اللون الرصاصي) و B-C (البورون اللون الوردي الفاتح)

(b) امتزاز ذرة الليثيوم (اللون البنفسجي) على سطح الغرافين المطعم بذرة البورون.

أُجريت تهيئة البنية الفراغية لحساب اقل طاقة ممكنة لامتماز ذرة الليثيوم (Li) على سطح الغرافين المطعم بذرة البورون. حُسبت طاقة الارتباط من العلاقة (1) فكانت (2.68 eV) أي ازدادت تقريباً بمقدار (0.3 eV) عند مقارنتها بطاقة الارتباط على سطح الغرافين النقي (pristine graphene) (2.32 eV). يتضح ان تطعيم ذرة البورون يزيد من استقراره السطح وطاقة الارتباط فبعض ذرات المواد لها طاقة تلاحق كبيرة لذا فان الزيادة في طاقة الارتباط الناتجة من التطعيم تعد من احدى الحلول الناجحة للتخلص من تجمع الذرات على شكل عناقيد عند عملية انتزاز الهيدروجين.

4.4 امتزاز (H₂) على سطح الغرافين المطعم بذرة (B) والمتمتر بذرة (Li):

أُجريت تهيئة البنية الفراغية بنفس الشروط الحدودية المذكورة انفاً لامتماز جزيئات الهيدروجين (H₂) على سطح الغرافين المطعم بذرة البورون والمتمتر بذرة الليثيوم بإضافة جزيء هيدروجين واحد كل مرة وتهيئتها وحساب طاقة ارتباطها من العلاقة (2) وحساب معدل طاقة الارتباط من العلاقة (3)، كما موضح بالجدول 2.

جدول 2: المسافة وقيم طاقة الارتباط المحسوبة عند امتزاز جزيئات H₂ على سطح غرافين مطعم بذرة B ومتمتر بذرة Li

عدد H ₂ المتمتر	d _{Li-c} (Å)	d _{H₂-Li} (Å)	d _{H₂-c} (Å)	E _{bH₂} (eV)	E _{baver} (eV)
1	2.18	2.07	2.43	0.328	0.328
2	2.20	2.00	2.45	0.309	0.319
3	2.24	2.11	3.20	0.276	0.304
4	2.25	2.45	2.74	0.242	0.289
5	2.25	3.04	4.89	0.157	0.262
6	2.27	3.82	4.03	0.151	0.244
7	2.25	3.83	2.61	0.200	0.238
8	2.25	2.47	2.50	0.196	0.232

حيث ان:

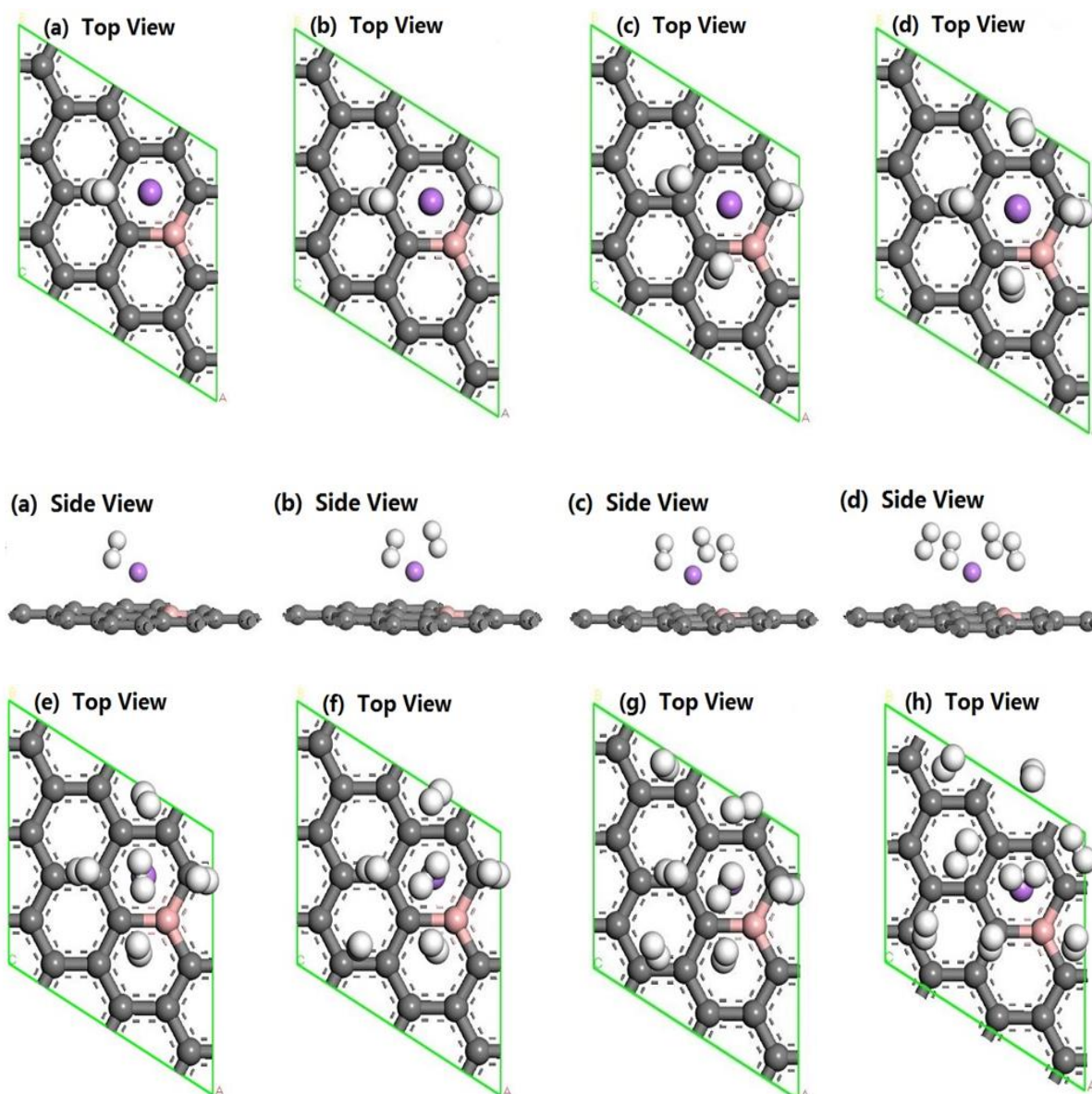
d_{Li-c}: بعد ذرة الليثيوم (Li) عن اقرب ذرة كربون (C).

d_{H_2-Li} : بعد جزيء (H_2) عن ذرة الليثيوم (Li).

d_{H_2-c} : بعد جزيء (H_2) عن اقرب ذرة كربون (C).

E_{bH_2} : طاقة ارتباط جزيء الهيدروجين (H_2) على سطح الغرافين المطعم بذرة B والممتز بذرة Li.

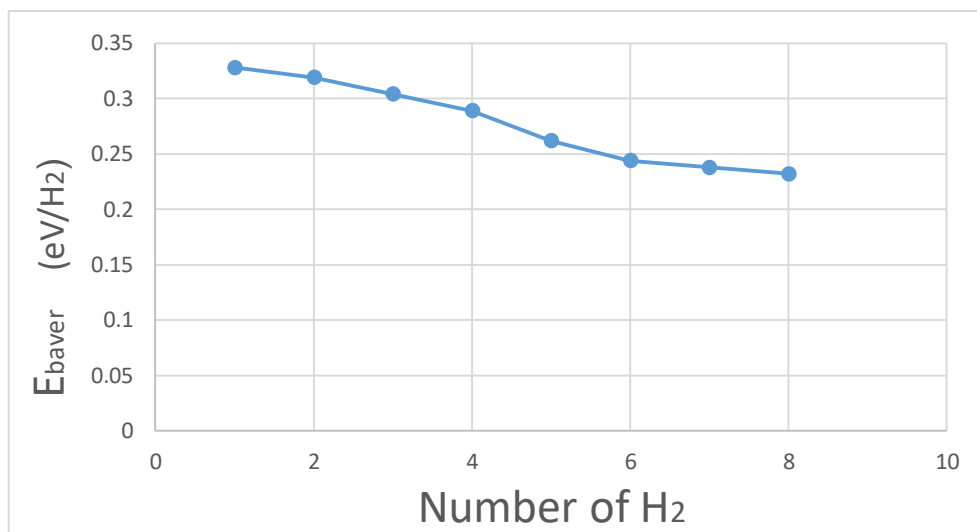
E_{baver} : معدل طاقة الارتباط لامتناه (H_2) على سطح الغرافين المطعم بذرة B والممتز بذرة Li.



شكل 8: امتزاز جزيئات H_2 (اللون الأبيض) على سطح الغرافين (اللون الرصاصي) المطعم بذرة B (اللون الوردي الفاتح) والممتز بذرة Li (اللون البنفسجي)

يلاحظ من الشكل 8 ان جزيئات (H_2) الممتزة على سطح الغرافين المطعم بذرة البورون اتخذت نفس السلوك الذي على سطح الغرافين النقي (الغير مطعم) فعند اضافة جزيء (H_2) الاول وبعد اجراء تهيئة البنية الفراغية عليه استقر على الموقع (B) فوق الاصرة بين ذرتي الكربون وكانت المسافة بين ذرتي الهيدروجين قبل اجراء التهيئة ($d_{H-H} = 0.74 \text{ \AA}$) المطابقة للنتائج العملية ازدادت قليلا لتكون ($d_{H-H} = 0.77 \text{ \AA}$) كما موضح في الشكل (9 a) وعند امتزاز جزيء (H_2) الثاني واجراء تهيئة البنية الفراغية استقر ايضا على الموقع (B) كما موضح في الشكل (8 b) وعند اضافة جزيء (H_2) الثالث وبعد اجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر على جانب الموقع (B) كما موضح في الشكل (8 c). بعد اجراء تهيئة البنية الفراغية لجزيء (H_2) الرابع ومن ثم بعدها لجزيء (H_2) الخامس وجد ان كلاهما استقرى على الموقع (H) فوق مركز الحلقة السداسية للغرافين كما موضح في الشكل (8 d) و (8 e). عند اضافة جزيء (H_2) السادس واجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر على الموقع (B) كما موضح في الشكل (9 f) وعند اضافة جزيء (H_2) السابع واجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر بالقرب من الموقع (B) كما موضح في الشكل (8 g) وعند اضافة جزيء (H_2) الثامن وبعد اجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر بالقرب من الموقع (B) كما موضح في الشكل (8 h). ان تطعيم ذرة البورون داخل الحلقة السداسية للغرافين يحسن امتزاز جزيء (H_2) حيث يلاحظ ذلك من قيم طاقة الارتباط المحسوبة فتقليل طاقة الارتباط يحسن من عملية انتزاز الهيدروجين تحت شروط مقبولة.

يلاحظ من الجدول (2) ان علاقة معدل طاقة الارتباط مع عدد جزيئات (H_2) الممتزة على سطح الغرافين المطعم بذرة البورون عكسية فعند زيادة عدد جزيئات (H_2) يقل معدل طاقة الارتباط، كما موضح في الشكل (9).



الشكل 9: مخطط العلاقة بين عدد جزيئات الهيدروجين الممتازة ومعدل طاقة الارتباط.

ان معدل طاقة الارتباط لامتناز جزيئات الهيدروجين (H_2) على سطح الغرافين المطعم بذرة البورون والممتاز بذرة الليثيوم محصورة بالمدى (0.23–0.32 eV) وهي ضمن المدى المرغوب (0.2–0.8 eV). نسبة خزن الهيدروجين على سطح الغرافين المطعم بذرة البورون والممتاز بذرة الليثيوم التي تم حسابها من العلاقة (4) كانت بنسبة (6.67 wt.%) وهي بذلك تحقق معيار السعة الوزنية النهائية (6.5 wt.%) المحددة من قبل قسم الطاقة (DOE) [21].

5. الاستنتاجات:

باستخدام نظرية الكثافة الدالية من برنامج (Dmol3) وبتقريب الكثافة الموضعي (LDA) ومجموعة الأساس (DNP) وبتعيين مناطق بريليون على (1 × 2 × 2) لوحدة الخلية الكبيرة (1 × 3 × 3)، قمنا بدراسة امتناز جزيئات الهيدروجين على سطح الغرافين النقي والمطعم بذرة البورون والممتاز بذرة الليثيوم وحساب طاقة الارتباط لكل جزي هيدروجين ومعدل طاقة الارتباط والشحنات وإيجاد معيار السعة الوزنية ومقارنتها مع المعيار المحدد من قبل قسم الطاقة (DOE). ان معدل طاقة الارتباط لجزيئات الهيدروجين الممتازة على سطح الغرافين والممتاز بذرة الليثيوم كانت بالمدى (0.350–0.244 eV) ومعدل طاقة الارتباط لجزيئات الهيدروجين الممتازة على سطح الغرافين المطعم بذرة البورون والممتاز بذرة الليثيوم كانت ضمن (0.328–0.232 eV) وكلتاها ضمن المدى المرغوب (0.2–0.8 eV) لحدوث عمليتي الامتناز والامتناز للهيدروجين. نستنتج ان امتناز الهيدروجين على سطح الغرافين الممتاز بذرات المواد افضل من

امتزازه على سطح الغرافين النقي (الغير ممتز بأي ذرة) كون معدل قيمة طاقة الارتباط لجزيئات الهيدروجين الممتزة على سطح الغرافين النقي (الغير ممتز بأي ذرة) ليست ضمن المدى المرغوب (0.2–0.8 eV) وان تطعيم ذرة البورون على سطح الغرافين لوحدة الخلية الكبيرة ($3 \times 3 \times 1$) يؤدي الى منع تجمع ذرات المواد (ذرة الليثيوم) على شكل عناقيد على سطح الغرافين وذلك لزيادة طاقة الارتباط بين ذرة الليثيوم وسطح الغرافين المطعم بذرة البورون وتحسين ارتباط جزيئات الهيدروجين مع السطح مما يؤدي الى زيادة عدد جزيئات الهيدروجين الممتزة على السطح.

المصادر

- [1] Dr. Saud Yusuf Ayyash, "**Alternative Energy Technology**", The National Council for Culture, Arts and Literature, Kuwait,1980. (In Arabic)
- [2] B. Zohuri. "**Hydrogen Energy challenges and solutions for a cleaner future**", Springer Publisher, USA, (2019).
- [3] Omar Faye and Jerzy A. Szpunar. "**An Efficient Way To Suppress the Competition between Adsorption of H_2 and Desorption of nH_2 -Nb Complex from Graphene Sheet: A Promising Approach to H_2 Storage**". Journal Physical Chemistry, 122, 28506 (2008).
- [4] Omar Faye, Ubong Eduok, Jerzy Szpunar, Barbara Szpunar, Almoustapha Samoura, Aboubaker Beye, "**Hydrogen storage on bare Cu atom and Cu-functionalized boron-doped graphene: A first principles study**". International Journal of Hydrogen Energy, 42(7), 4233 (2017).
- [5] Yuanyuan Li, Yiming Mi, Gaili Sun. "**First Principles DFT Study of Hydrogen Storage on Graphene with La Decoration**". Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 3(12), 87 (2015).

-
- [6] Arun Prakash Aranga Raju. "***Production and Application of Graphene and its Composites***". PhD Thesis, University of Manchester, UK (2015).
- [7] Wolfram Koch, Max C. Holthausen. "***A Chemist's Guide to Density Functional Theory***". 2nd Ed., Wiley-VCH and John Wiley & Sons, (2001).
- [8] P.W. Atkins and R. S. Friedman. "***Molecular Quantum Mechanics***". 3rd Ed., published in the US by Oxford University Press, (1997).
- [9] Frank Jensen. "***Introduction to Computational Chemistry***". 2nd Ed., John Wiley & Sons Ltd. (2007).
- [10] Claire Victoria Jane Skipper. "***The Kubas Interaction in Transition Metal Based Hydrogen Storage Materials***". PhD Thesis. University College London, UK (2013).
- [11] Elham Beheshti, Alireza Nojeh, Peyman Servati. "***A first-principles study of calcium-decorated, boron-doped graphene for high capacity hydrogen storage***". Carbon 49(5), 1561 (2011).
- [12] I. Cabria, M. J. López, and J. A. Alonso. "***Hydrogen storage in pure and Li-doped carbon nanopores: Combined effects of concavity and doping***". The Journal of Chemical Physics. 128, 144704 (2008).
- [13] Xiaojing Zhu. "***A first-principles study of Calcium decorated on the interlayer of bilayer graphene for high capacity hydrogen storage***". 2nd International Symposium on Resource Exploration and Environmental Science. Earth and Environmental Science. 170, (2018).

-
- [14] C. R. Ramos-Castillo, J. U. Reveles, C. E. Cifuentes-Quintal, R. R. Zope, and R. de Coss. **"Hydrogen Storage in Bimetallic Ti-Al Sub Nanoclusters Supported on Graphene"**. Physical Chemistry Chemical Physics, 19, 21174 (2017).
- [15] C. Ataca, E. Akturk, S. Ciraci, and H. Ustunel. **"High-capacity hydrogen storage by metallized graphene"**. Applied Physics Letters, 93(4), 043123 (2009).
- [16] S. Seenithurai, R. Kodi Pandyan, S. Vinodh Kumar, C. Saranya, M. Mahendran. **"Li-decorated double vacancy graphene for hydrogen storage application: A first principles study"**. International Journal of Hydrogen Energy. 39(21), 11016 (2014).
- [17] Pavel O. Krasnov, Feng Ding, Abhishek K. Singh, and Boris I. Yakobson. **"Clustering of Sc on SWNT and Reduction of Hydrogen Uptake: Ab-Initio All-Electron Calculations"**. The Journal of Physical Chemistry. C, 111 (49), 17977 (2007).
- [18] Sui Peng-Fei, Zhao Yin-Chang, Dai Zhen-Hong, Wang Wei-Tian. **"Hydrogen Storage Capacity Study of a Li+Graphene Composite System with Different Charge States"**. Chinese Physics Letter. 30(10), 107306 (2013).
- [19] John C. Kotz, Paul M. Treichel, Gabriela C. Weaver. **"Chemistry & Chemical Reactivity"**. 6th Ed., Thomson Brooks/Cole. (2006).
- [20] Vatsal Jain and Balasubramanian Kandasubramanian. **"Functionalized graphene materials for hydrogen storage"**. The Journal of Material Science. 55, 1865 (2020).
- [21] Cousins, K.; Zhang, R. **"Highly Porous Organic Polymers for Hydrogen Fuel Storage"**. Polymers, 11, 690 (2019).
-