

## Theoretical study of hydrogen adsorption on graphene nanostructures functionalized with nickel for solid state hydrogen storage

Issa Zainalabdeen Hassan<sup>1\*</sup>, Ameer Hawas Khorsheed<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Department of physics, college of education for pure sciences, Kirkuk University, Kirkuk, Iraq

E-mail: <sup>1\*</sup>[Issa.assafly@gmail.com](mailto:Issa.assafly@gmail.com), <sup>2</sup>[Frzn2013@yahoo.com](mailto:Frzn2013@yahoo.com)

(Received September 16, 2020; Accepted November 14, 2020; Available online June 01, 2021)

DOI: [10.33899/edusj.2020.128376.1112](https://doi.org/10.33899/edusj.2020.128376.1112), © 2021, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

### Abstract

Hydrogen adsorption and storage on nickel- activated, pure graphene and boron-doped graphene was study using density functional theory simulations based on generalized gradient approximation methods (DFT-GGA). It was found that the nickel atoms tend to clustering on the surface of pure graphene due to the high cohesive energy of nickel compared to the energy of nickel binding to the surface of pure graphene, which decrease the storage capacity of hydrogen. It was also found that the storage capacity of seven hydrogen molecules on pure and activated graphene with a nickel atom is equal to (10.2 wt.%) With an average binding energy (0.27 eV), and the storage capacity for the same number of hydrogen molecules is (11.3 wt.%) With an average binding energy (0.22 eV), This indicates that the adsorption process will take place at ambient conditions. The process of inoculating graphene-doped boron and nickel activating is an effective strategy for improving the average binding energies and the storage capacity of hydrogen molecules in the graphene nanostructures.

**Keywords:** Hydrogen storage, adsorption, Graphene, nickel and binding energy.

### دراسة نظرية لامتماز الهيدروجين على تراكيب الكرافين النانوية المفعلة بالنيكل لتخزين الهيدروجين بالحالة الصلبة

عيسى زين العابدين حسن<sup>1\*</sup>، امير حواس خورشيد<sup>2</sup>

<sup>1,2\*</sup>قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كركوك، كركوك، العراق

### الخلاصة

تمت دراسة امتزاز الهيدروجين وتخزينه على الكرافين النقي والمفعل بالنيكل مرة والكرافين المطعم بالبورون والمفعل بالنيكل مرة اخرى باستخدام محاكاة حسابات المبدأ الاوّل نظرية دالية الكثافة بناءً على تقريب التدرج المعمم (DFT-GGA). وجد أن ذرات النيكّل تميل الى التكتل على سطح الكرافين النقي بسبب طاقة التلاصق العالية للنيكل بالمقارنة مع طاقة ارتباط النيكّل مع سطح الكرافين النقي مما يقلل من سعة تخزين الهيدروجين. أظهرت النتائج الحالية ان عملية التطعيم بالبورون تقلل من احتمالية تجمع ذرات النيكّل من خلال زيادة طاقة ارتباط ذرات النيكّل مع سطح الكرافين. كما وجد ان سعة التخزين لسبع جزيئات هيدروجين فوق الكرافين النقي والمفعل بذرة النيكّل تساوي (10.2 wt.%) بمعدل طاقة ارتباط (0.27 eV), في حين أن سعة التخزين لنفس العدد من جزيئات الهيدروجين هو (11.3 wt.%) بمعدل طاقة ربط (0.22 eV), مما يدل على ان عملية الامتماز سوف تحدث ضمن

الظروف المحيطة. وان عملية تطعيم الكرافين بالبورون وتفعيل سطحه بالنيكل تعتبر استراتيجية فعالة لتحسين معدل طاقات الارتباط وسعة تخزين جزيئات الهيدروجين في تراكيب الكرافين النانوية.

**الكلمات المفتاحية:** خزن الهيدروجين, الامتزاز, كرافين, نيكل و طاقة الارتباط.

## المقدمة Introduction

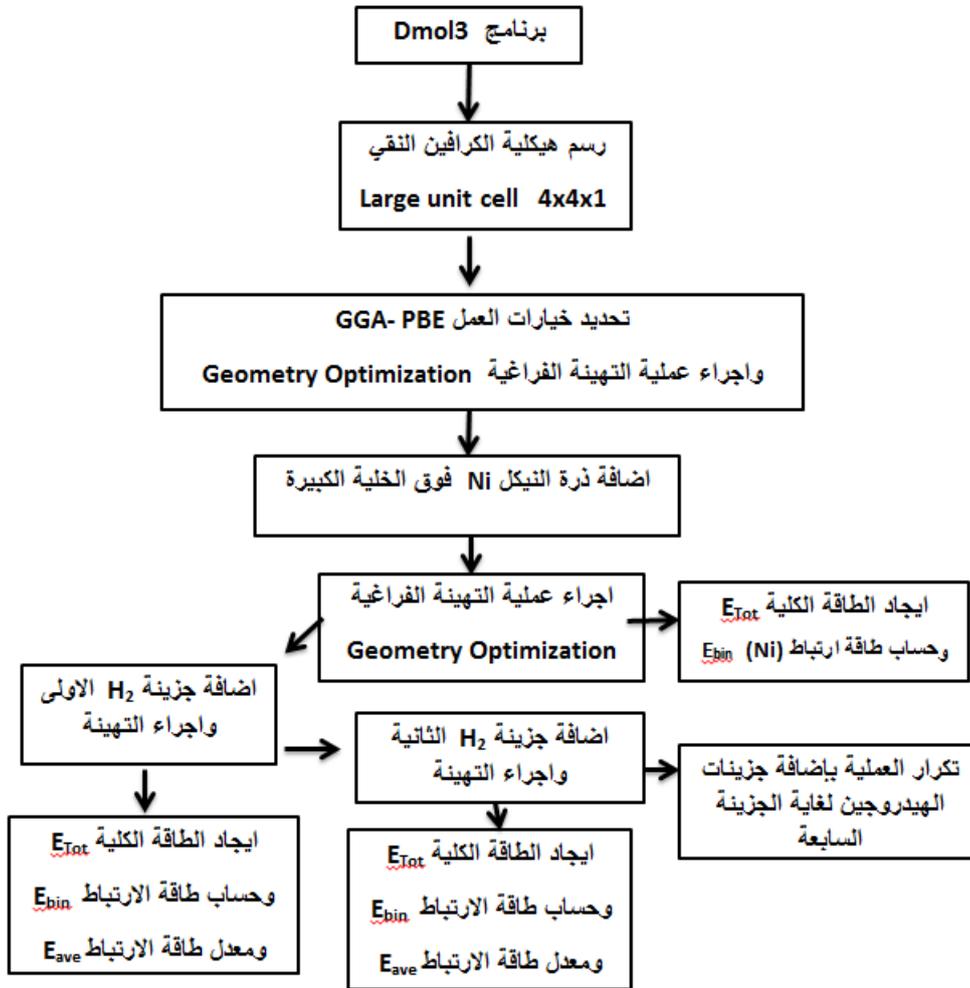
يعتبر الهيدروجين وقودا واعدا وصديقا للبيئة لأنه يمتلك طاقة عالية نسبة الى الكتلة ويمكنه انتاج طاقة نظيفة خالية من المخلفات الكربونية الضارة، إذ ان كمية الطاقة المتحررة للكيلوغرام الواحد من الهيدروجين تعادل 120 mJ/Kg, في حين ان كمية الطاقة المتحررة للكتلة نفسها من الغاز الطبيعي المسال تساوي 54.4 mJ/Kg [1]. ومع ذلك فان الاعتماد على الطرق التقليدية الحالية لغرض تخزين ونقل الهيدروجين يعتبر غير عملياً تماماً. لذلك, ركزت الجهود البحثية في السنوات الأخيرة على إيجاد أنظمة يمكنها خزن الهيدروجين بطريقة الامتزاز على اوساط مادية مناسبة [2], وسعة وزنية اولية تساوي 6.5 wt.% التي تم تحديدها ضمن اهداف قسم الطاقة الامريكي DOE (Department Of Energy) [3]. من اهم المواد التي يمكن أن تستخدم كوسائط امتزاز فعال لجزيئات الهيدروجين هي الهياكل الكربونية النانوية ، نظراً لوزنها المنخفض نسبياً ومساحتها السطحية العالية [4]. يعتبر الكرافين من افضل صور الكربون المعروفة بسبب امتلاكه طبقة ذرية أحادية بسبك ذرة كربون واحدة ذات مساحة سطحية عالية جدا [5]. ولغرض خزن الهيدروجين بصورة صحيحة و عملية نحتاج الى تقنية تخزين قابلة للعكس حيث يجب ان تتم عملية امتزاز وانتزاز الهيدروجين على سطح الكرافين بسهولة تحت ظروف محيطية (ambient conditions) من درجة حرارة و ضغط اي ان لا يكون ارتباط الهيدروجين قوي جدا ولا ضعيف جدا. بناءً على هذه المتطلبات العملية، وجد ان نطاق طاقة الربط المثالية لامتزاز الهيدروجين العكسية تتراوح بين (0.2 - 0.6 eV) [6]. ان طاقة ربط الهيدروجين على سطح الكرافين النقي ضعيفة جدا حيث تتراوح بين (0.01 - 0.09 eV) [6] فهي ليست ضمن المدى المقبول لحدوث عملية الامتزاز والانتزاز المذكورة. وبالتالي، فإن العديد من الدراسات النظرية اقترحت تعديلات عدة على الكرافين لتحسين قدرته التخزينية. ومن هذه التعديلات تفعيل سطح الكرافين بذرات المعادن ودراسة طاقة ارتباطها وموقعها المفضل على سطح الكرافين بالإضافة الى عملية التطعيم من خلال استبدال احد ذرات الكربون في الحلقة السداسية للكرافين بذرة البورون او الليثيوم او غيرها، من بين هذه الدراسات كانت دراسة يونك شين واخرون 2017 Yuhong Chen et al. حيث اجريت هذه الدراسة بالاستناد على نظرية الكثافة الدالية (Density Function Theory) (DFT) ونتائج الدراسة بينت ان الموقع المفضل والاكثر استقرارا لذرة السكانيوم (Sc) هو فوق مركز حلقة الكربون على سطح الكرافين، كما بينت هذه الدراسة ان اقصى عدد من جزيئات الهيدروجين ( $H_2$ ) التي يمكن امتزازها هي أربع جزيئات بمعدل طاقة امتزاز (0.429 eV). وامكانية تحسين سعة تخزين الهيدروجين للنظام على نحو فعال بإضافة ذرة Sc على الجانب الاخر من سطح الكرافين فوق مركز الحلقة نفسها لتصل اعلى سعة تخزين للهيدروجين الى حوالي (9.09 wt %) عند معدل طاقة امتزاز (0.296 eV) [7]. دراسة يانان زهو واخرون 2017 Yanan Zhou et at. أجريت هذه الدراسة بطريقة مبدا الحساب الاول (Frist Principle) باستخدام برنامج (CASTEP) على اساس نظرية الكثافة الدالية (DFT) حيث تم دراسة خصائص امتزاز الهيدروجين على سطح خلية الكرافين التي تحتوي على عيوب احادية وثنائية وثلاثية ورباعية ومطعمة بذرة الليثيوم (Li) و ممتزة بذرة البورون (B) نتائج هذه الدراسة بينت ان ذرة (Li) لا يمكن ان تتجمع على شكل عناقيد (clustering) بسبب طاقة الترابط العالية مقارنة مع طاقة تلاصقها (Cohesive Energy) وتتبأت الدراسة بأن بنية خلية الكرافين التي تحتوي على العيوب والمطعمة بذرة (Li) وممتزة بذرة (B) تكون اكثر استقرارا من خلية الكرافين النقي و الموقع المفضل لجزيء الهيدروجين ( $H_2$ ) يكون حول منطقة العيوب في الجانب الذي يحتوي على ذرة الليثيوم (Li) وبينت نتائج الدراسة ايضا امكانية كل خلية ان تمتز ثلاث جزيئات من ( $H_2$ ) بمتوسط طاقة امتزاز (0.4 - 0.2 eV) مما يسمح بامتزاز وانتزاز جزيئات ( $H_2$ ) في الظروف المحيطة (under

(ambient conditions) كما توقعت هذه الدراسة بان يكون الكرافين المطعم بمادة الليثيوم (Li) وممتر بذرات (B) وسطا واعدة لتخزين الهيدروجين [8]. دراسة يونلي وانج واخرون Yunlei Wang et al. 2020 استخدمت في هذه الدراسة مبدأ الحسابات الاول (Frist Principle) بالاعتماد على نظرية الكثافة الدالية (DFT) وجدت هذه الدراسة ان معدل طاقة الارتباط لذرتين من الصوديوم (Na) على جانبي خلية الكرافين (1.54 eV) والتي هي أكبر من طاقة تلاحق (Cohesive Energy) ذرات (Na) التي تساوي (1.13 eV) والحد الاقصى لعدد جزيئات الهيدروجين ( $H_2$ ) الممتزة حول كل ذرة (Na) هو اربع جزيئات بمعدل طاقة امتزاز (0.25 - 0.32 eV) بسعة تخزين (8.85 wt.%) [9]. دراسة آو وآخرون Z. M. Ao and et al. 2010 اجريت باستخدام حسابات المبدأ الاول (first principle) بطريقة نظرية الكثافة الدالية (DFT) اذ تمت هذه دراسة طاقة الامتزاز بين جزيء الهيدروجين ( $H_2$ ) وسطح الكرافين النقي و الممتر بذرة النيتروجين (N) حيث بينت هذه الدراسة الموقع المفضل لامتزاز ذرة (N) هو فوق مركز الحلقة السداسية لسطح الكرافين وحاجز طاقة الامتزاز تتغير من (2.7 eV) للكرافين النقي الى (0.8 eV) للكرافين الممتر بذرة النيتروجين وسعة تخزين الهيدروجين كانت (7.5 wt. %) [10]. يهدف البحث الحالي لإجراء دراسة حسابية لكفاءة امتزاز جزيئات الهيدروجين على سطح الكرافين النقي والمطعم بالبورون (B) والمفعل بذرة النيكل (Ni) 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.

### طريقة الحساب Computational Method

هناك طريقتان أساسيتان لدراسة تركيب الجزيئات وتفاعلاتها، متمثلة بطريقة الميكانيك الجزيئية (Molecular Mechanics) ونظرية التركيب الالكتروني (Electron Structure Methods). تعتمد طريقة الميكانيك الجزيئية في حساباتها على قوانين الفيزياء الكلاسيكية وعادة يتم استخدامها لحساب تركيب وخصائص الجزيئات [11]. أما طريقة نظرية التركيب الالكتروني فقد تم الاعتماد عليها في حسابات الطريقة البحثية الحالية، فهي تعتمد على قوانين ميكانيك الكم بدلاً من القوانين الكلاسيكية، أي أنها تقوم بحل معادلة شرودنجر ( $H\Psi=E\Psi$ ) للنظام الذي يتم دراسته. تنقسم نظرية التركيب الالكتروني إلى الأنواع الاساسية الآتية: الطرق شبه التجريبية (semi Empirical) مثل AM1, PM3 [12][13], وطرق (Ab initio) (تم اتباعها لأجزاء الحسابات)، كما يطلق عليها حسابات المبدأ الاول ايضاً (first principle calculation) ومن أبسط أنواعها طريقة هارترتي فوك (Hartree–Fock (HF)) [14] ونظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory) (DFT) [14]. ان نظرية دالية الكثافة (DFT) تستخدم الكثافة الإلكترونية لغرض الحصول على حلول عددية لمعادلة شرودنجر للنظام عن طريق إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة عن طريق التخلي عن التعامل مع دالة الموجة والاستعانة بدالية الكثافة الالكترونية بينما تستخدم الهارترتي فوك (HF) الدالة الموجية في حساباتها [15]. بالإضافة الى ذلك فان احد اسباب دقة طرق (DFT) انها لا تهمل الترابط الالكتروني (تفاعل الالكترونات مع بعضها البعض) (Electron–Correlation) في الحسابات مما يجعلها اكثر تكلفة حسابيا من طرق هارترتي فوك (HF) والطرق الاخرى التي لا تتضمن في حساباتها الترابط الالكتروني. الهدف الرئيسي لنظرية دالية الكثافة هو التنبؤ بطاقات الارتباط الموجودة بين الذرات بالاعتماد على مبادئ ميكانيكا الكم [15]. تعتمد نظرية دالية الكثافة (DFT) على عدد من التقريبات لغرض حل معادلة الطاقة الارضية للنظام منها تقريب التدرج المعم (GGA) (Generalized Gradient Approximation) [16] الذي تم استخدامه في حساباتنا في هذا البحث. وتقريب الكثافة الموضعي (LDA) (Local Density Approximation) [17]. تم اجراء الحسابات في هذه الورقة البحثية باستخدام طريقة (ab initio) اعتماداً على نظرية دالية الكثافة (Density Function Theory DFT) بواسطة حزمة المحاكات (Simulation Package) لبرنامج (Density function Calculation on Molecular Dmol3) الذي يتيح للباحث نمذجة (modeling) البنية الإلكترونية (electronic structure) وطاقة الجزيئات والمواد الصلبة والأسطح باستخدام نظرية دالية الكثافة (DFT) وينتج عن ذلك نتائج دقيقة للغاية مع الحفاظ على التكلفة الحسابية المنخفضة لطريقة (ab initio). طبقت هذه الشروط على وحدة الخلية

الكبيرة للكرافين النقي (Pure Graphene) وخلية الكرافين المطعمة بذرة البورون (B) المفعلة بذرة النيكل (Ni) حيث أن مراحل الحسابات التي اجريت على تلك النماذج شملت، تهيئة البنية الفراغية ( Geometry Optimization ) وبنية الحزم الالكترونية (Electronic Band Structure) والشحنات (Charges) وطاقة الترابط (Binding Energy). كما تم وصف طاقة تبادل-الارتباط (Exchange–Correlation Energy) بين الكروونات جزيئة (H<sub>2</sub>) و سطح الكرافين بطريقة كثافة الحالات (DFT), باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) (Generalized Gradient Approximation) باستخدام مجموعة الاساس (Basis set) (Perdew–Burke–Ernzerhof) (PBE) وللحصول على دقة جيدة استخدمت قيم سماحية التقارب (Convergence tolerance) للطاقة الكلية (1.6x10<sup>-6</sup> Ha) لغرض انهاء الحسابات, كما تم تعيين مناطق بريليون (Brillion zone) على (2x2x1) للخلايا المدروسة, كما هو موضح في المخطط الانسيابي في الشكل (1). اجريت جميع العمليات الحسابية في البحث الحالي باستخدام حاسوب بالموصفات الآتية: (operating system: windows 7, system model : HP, processor: Intel(R) Cor i7, memory: 8 GB,).



الشكل (1) يوضح مخطط انسيابي للطرق المستخدمة في البحث توضح خطوات استخدام البرنامج.

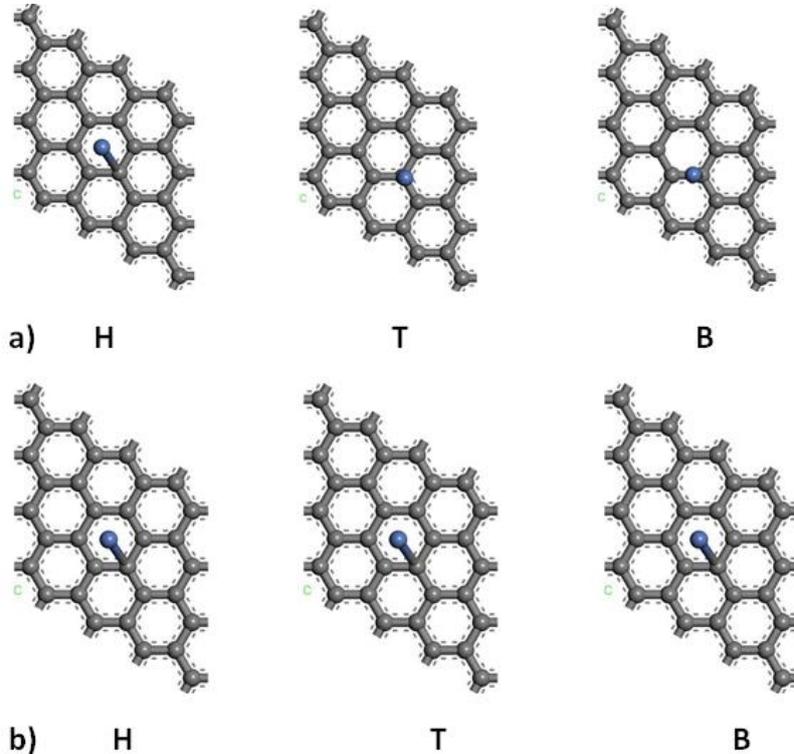
## Results and Discussion النتائج و المناقشة

اولا. امتزاز ذرة النيكل (Ni) على سطح الكرافين النقي:

تمت الحسابات على ذرة النيكل (Ni) بتطبيق الشروط الحدودية الدورية (Periodic Boundary Condition) على وحدة الخلية الكبيرة (4 x 4 x 1) المكونة من 32 ذرة كربون وثوابت الشبكة كانت (a=b=9.938 Å), مع نطاق فراغي C = 30.0 Å ( ) لغرض تقليل تفاعل الطبقات المتداخلة. ولغرض معرفة الموقع المفضل لذرة النيكل (Ni) فوق سطح الكرافين اجريت عملية تهيئة البنية الفراغية (Geometry Optimization) لثلاثة مواقع على الحلقة السداسية المتمثلة بالموقع (T) فوق ذرة الكربون، والموقع (B) فوق الأصرة بين ذرتي الكربون، والموقع (H) فوق مركز الحلقة، لوحظ ان ذرة النيكل استقرت فوق الموقع (H) بعد عملية التهيئة للمواقع الثلاث مما يعني ان الموقع (H) هو الموقع المفضل والاكثر استقرارا لذرة النيكل على سطح الكرافين كما موضح في الشكل (2) وهذا يتفق مع دراسات [18][19]. وباستخدام المعادلة (1) [20], وجد ان طاقة الترابط  $E_b$  بين ذرة النيكل و سطح الكرافين تساوي (1.69 eV) .

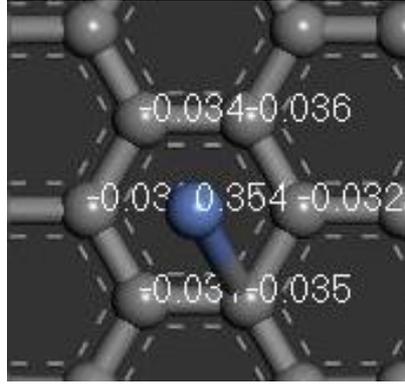
$$E_b = E_{graphene+metal} - (E_{graphene} + nE_{metal})/n \dots\dots\dots (1)$$

حيث :  $E_{graphene+metal}$ : الطاقة الكلية للنظام مع n من ذرات النيكل المفعلة على سطحه,  $E_{graphene}$ : طاقة سطح الكرافين,  $E_{metal}$ : طاقة ذرة النيكل.



الشكل (2) يبين المواقع الثلاثة لذرة النيكل (باللون الازرق) على سطح الكرافين (a) قبل التهيئة (b) بعد التهيئة.

بناء على هذه الدراسة فان ذرات النيكل تميل الى التجمع فوق سطح الكرافين بسبب قوة التلاصق (Cohesive Energy) العالية لذرة النيكل والتي تعادل (4.44 eV) [21], لذلك يجب زيادة المسافة بين ذرات النيكل المفعلة او من خلال عملية التشويب او العيوب او بطرق اخرى لغرض معالجة هذه المشكلة عمليا [22]. باستخدام تحليل موليانكن (Mullikan Analysis) تم الحصول على شحنة ذرة النيكل المفعلة على سطح الكرافين حيث شحنتها موجبة تعادل (0.354) وشحنة ذرات الكربون القريبة منها سالبة تتراوح بين (0.032- 0.036) كما هو في الشكل (3) مما يؤدي الى انتقال كبير للإلكترونات من الشحنة الموجبة لذرة النيكل الى سطح الكرافين سالب الشحنة ليعزز الارتباط بين ذرة النيكل و سطح الكرافين [20].



الشكل (3) يوضح توزيع الشحنات بين ذرة النيكل وذرات الكربون القريبة منها باستخدام تحليل موليكاني.

• امتزاز الهيدروجين ( $H_2$ ) على سطح الكرافين المفعّل بذرة النيكل (Ni) :

ان عملية امتزاز جزيئات الهيدروجين ( $H_2$ ) على سطح الكرافين المفعّل بذرة النيكل (Ni) تمت بإضافة جزيئة هيدروجين واحدة وتثبيتها كل مرة و حساب طاقة ارتباطها ( $E_{bH_2}$ ) باستخدام المعادلة (2) ومعدل طاقة الارتباط ( $E_{average}$ ) باستخدام المعادلة (3) [20]، كما في الجدول (1).

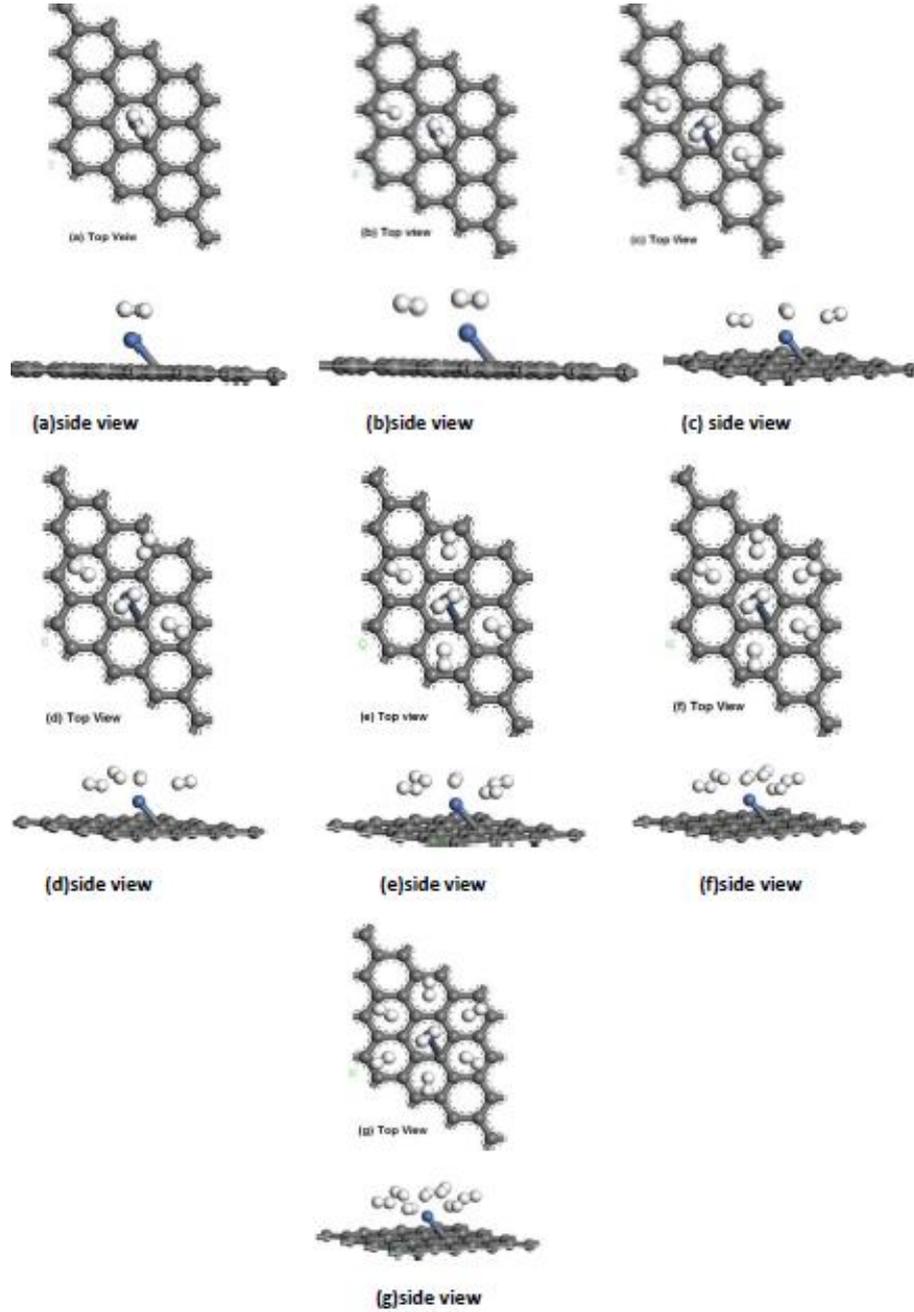
الجدول 1 : يوضح المسافات وقيم طاقات الارتباط المحسوبة عند امتزاز جزيئات الهيدروجين ( $H_2$ ) على سطح الكرافين المفعّل بذرة النيكل (Ni) . حيث ان:  $(d_{H_2-Ni})$  يمثل بعد جزيئة الهيدروجين عن ذرة النيكل المفعلة على سطح الكرافين،  $(d_{Ni-c})$ : يمثل بعد ذرة النيكل عن اقرب ذرة كربون على سطح الكرافين،  $(d_{H_2-c})$  يمثل البعد بين جزيئة الهيدروجين و اقرب ذرة كربون لها في سطح الكرافين.

Number of $H_2$	$d_{Ni-c}$ (Å)	$d_{H_2-Ni}$ (Å)	$d_{H_2-c}$ (Å)	$E_{bind(H)}$ (eV)	$E_{average}$ (eV/ $H_2$ )
1	2.19	1.55	3.23	1.28	1.28
2	2.21	3.67	3.31	0.089	0.68
3	2.18	3.50	3.32	0.082	0.48
4	2.19	4.74	3.92	0.091	0.38
5	2.19	3.59	3.32	0.090	0.32
6	2.14	5.22	3.43	0.097	0.28
7	2.195	5.65	5.00	0.078	0.25

$$E_{bH_2} = -[E_{graphene+metal+mH_2} - E_{H_2} - E_{graphene+metal+(m-1)H_2}] \dots \dots \dots (2)$$

$$E_{average} = \frac{-[E_{graphene+metal+mH_2} - (E_{graphene+metal+mE_{H_2}})]}{m} \dots \dots \dots (3)$$

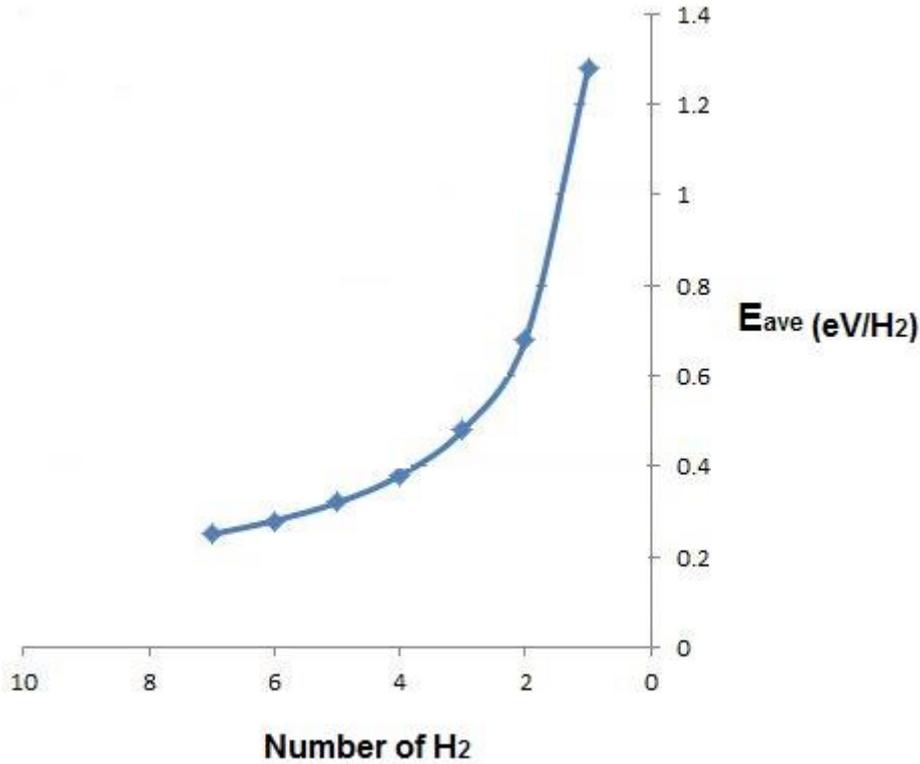
حيث:  $E_{graphene+metal+mH_2}$  الطاقة الكلية لسطح الكرافين المفعّل بذرة الفلز (النيكل) مع عدد (m) من جزيء الهيدروجين،  $E_{graphene+metal+(m-1)H_2}$ : الطاقة الكلية لسطح الكرافين المفعلة بذرة الفلز (النيكل) مع عدد (m-1) من جزيء الهيدروجين،  $E_{graphene+metal}$  : طاقة سطح الكرافين المفعّل بذرة الفلز (النيكل).  $E_{H_2}$ : طاقة جزيء الهيدروجين.



الشكل (4) : يبين امتزاز (adsorption) جزيء الهيدروجين ( $H_2$ ) (باللون الابيض) على سطح الكرافين (باللون الرصاصي) المفعّل بذرة النيكل (Ni) (باللون الازرق) .

نلاحظ من الشكل (4) والجدول (1) ان اضافة جزيئة الهيدروجين الاولى على سطح الكرافين المفعّل بذرة النيكل وقبل اجراء عملية تهيئة البنية الفراغية للخلية كانت طول الأصرة بين ذرتي الهيدروجين ( $d_{H-H}=0.74 \text{ \AA}$ ) وهي مطابقة للنتائج العملية [23]. وبعد اجراء عملية التهيئة لوحظ ان طول الأصرة ازدادت بمقدار ( $0.14 \text{ \AA}$ ) لتصبح ( $d_{H-H}= 0.88 \text{ \AA}$ ) و وجد ان الموقع المفضل لجزيئة الهيدروجين الاولى هو اعلى الموقع (H) لسطح الكرافين وفوق ذرة النيكل المفعلة, اما جزيئات الهيدروجين المتبقية توزعت حول ذرة النيكل كما هو موضح في الشكل (4 a) فعند إضافة جزيء ( $H_2$ ) الثاني واجراء التهيئة وجد انه استقر ايضاً على الموقع (H) كما هو موضح في الشكل (4 b) وعند إضافة جزيء ( $H_2$ ) الثالث واجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر على جانب الموقع (T) كما هو موضح في الشكل (4 c) وبإضافة جزيء ( $H_2$ ) الرابع واجراء عملية التهيئة وجد انه استقر على الموقع (H) فوق الحلقة السداسية للكرافين كما موضح في الشكل (4 d) وبإضافة جزيء ( $H_2$ ) الخامس واجراء تهيئة البنية الفراغية

وجد انه استقر على الموقع (H) كما هو موضح في الشكل (4 e) وعند إضافة جزيء (H<sub>2</sub>) السادس وإجراء تهيئة البنية الفراغية وجد انه استقر بالقرب من الموقع (B) كما هو موضح في الشكل (4 f) وعند إضافة جزيء (H<sub>2</sub>) السابع وإجراء تهيئة البنية الفراغية لوحظ انه استقر بالقرب من الموقع (B) كما هو موضح في الشكل (4 g). لقد بدأ واضحا ان معدل قيم طاقة الارتباط الموضحة بالجدول (1) والشكل (4) تتناسب عكسيا مع عدد جزيئات الهيدروجين الممتزة على سطح الكرافين، حيث تقل طاقة الارتباط عند زيادة عدد جزيئات الهيدروجين الممتزة على سطح الكرافين إذ تم تمثيلها بمخطط بياني بالشكل (5)، هذه النتائج تتفق مع الدراسات [26] [25]. ان نقصان قيم معدل طاقة الارتباط يؤدي الى زيادة في قابلية انتزاع جزيئات الهيدروجين. كما ان قيم معدل طاقة الارتباط المحسوبة لجزيئة الهيدروجين الاولى كانت (1.28 eV) حيث يعتبر هذا الارتباط القوي توافق نوعي لمبدأ حفظ الأصرة (bond order conservation) [26] و قيم معدل الترابط للجزيئات (2H<sub>2</sub> - 7H<sub>2</sub>) كانت ضمن المدى المقبول حيث تراوحت (0.68-0.28 eV)، تتفق مع دراسة [24].



الشكل (5) : العلاقة العكسية بين قيم معدل طاقة الترابط (E<sub>average</sub>) وعدد جزيئات الهيدروجين (H<sub>2</sub>).

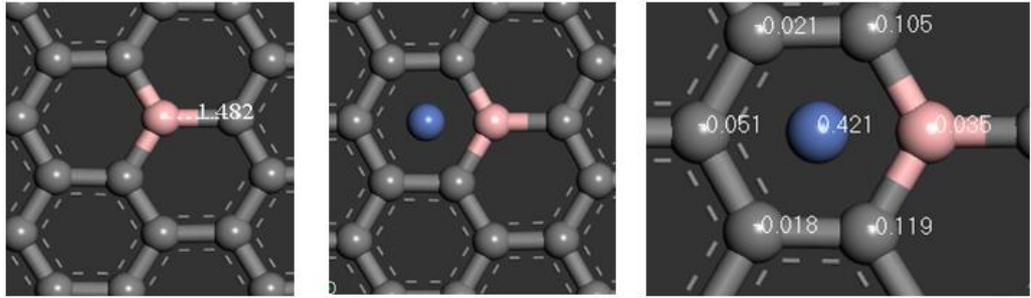
تم حساب سعة تخزين لسبع جزيئات من الهيدروجين على سطح خلية الكرافين المفعلة بذرة النيكل باستخدام المعادلة (4) كانت (10.2 wt. %) وسعة التخزين لسبع جزيئات كانت (12.3 wt.%) والتي تتفق مع دراسة [26]، بينما بينت دراسة (Hong-Lae Park, Dong Su Yoo 2011) [27] ان سعة تخزين الهيدروجين لثمان جزيئات على سطح خلية الكرافين المفعلة بالنيكل تساوي (13.2 wt. %) وهي اكبر من السعة المحدد بواسطة قسم الطاقة (Department Of Energy DOE) والتي تساوي (6.5 wt.%) [28].

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

حيث ان:  $M_{H_2}$  : تمثل كتلة جزيئة الهيدروجين الممتزة على سطح الكرافين،  $M_C$  : تمثل كتلة ذرة الكربون التي تمثل سطح وحدة خلية الكرافين،  $M_m$  : كتلة الذرة المفعلة (ذرة النيكل).

ثانياً. امتزاز ذرة النيكل (Ni) على سطح الكرافين المطعم بذرة البورون (B).

طبقت الشروط الحدودية التي تم ذكرها انفا (باستخدام تقريب GGA) على وحدة الخلية الكبيرة (3x4x1) المكونة من (24) ذرة كربون وثابتت الشبكة كانت (  $a=7.37 \text{ \AA}$ ,  $b=9.83 \text{ \AA}$  ) و (  $c=30.00 \text{ \AA}$  ) لتقليل تفاعل الطبقات المتداخلة واجراء تهيئة البنية الفراغية ثم تم حساب طول اصرة (c-c) فكانت (  $d_{c-c}=1.42 \text{ \AA}$  ). ان استبدال احد ذرات الكربون بذرة البورون واجراء عملية التهيئة وجد ان طول الأصرة بين ذرة الكربون وذرة البورون يزداد بمقدار (  $0.06 \text{ \AA}$  ) ليصبح (  $d_{B-c}=1.48 \text{ \AA}$  ) كما في الشكل (a).



a)

b)

c)

الشكل (6) : (a) يبين طول

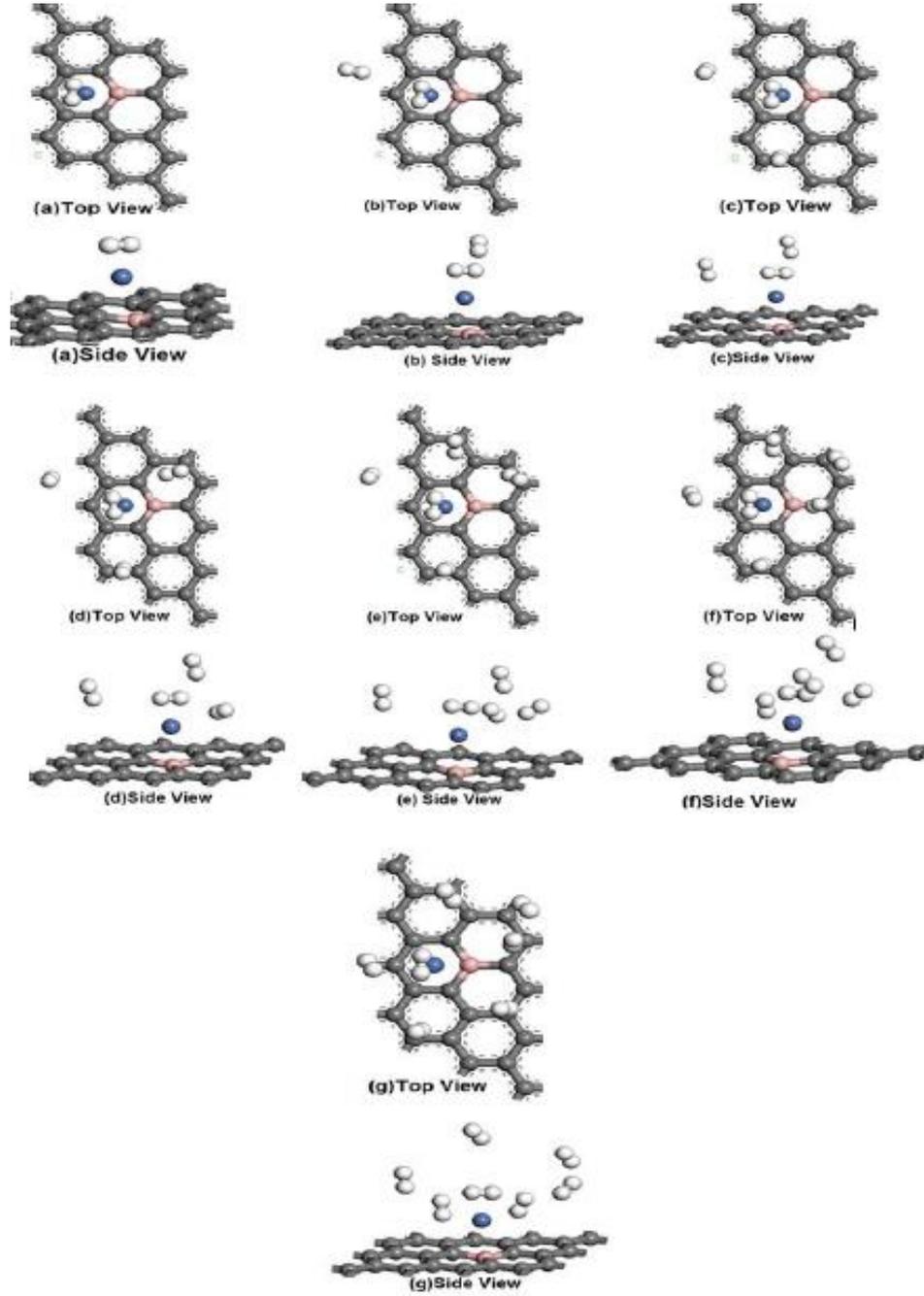
الأصرة لخلية الكرافين المطعم بذرة البورون (B) (الوردي الفاتح). (b) امتزاز النيكل على سطح خلية الكرافين المطعم بذرة البورون. (c) توزيع الشحنات. بعد اضافة ذرة Ni فوق سطح الكرافين المطعم بذرة البورون كما في الشكل (6 b) واجراء عملية التهيئة لإيجاد طاقة ربط ذرة النيكل باستخدام العلاقة (1) وجد انها تساوي (  $2.76 \text{ eV}$  ), وهي اكبر من طاقة ارتباط ذرة النيكل على سطح الكرافين النقي (  $1.69 \text{ eV}$  ) التي تم حسابها في دراستنا لخلية الكرافين (  $4 \times 4 \times 1$  ). مما يعني ان التطعيم بذرة البورون تزيد من طاقة الارتباط واستقراره السطح كما تعتبر احد الحلول الناجحة للتغلب على عملية تجمع ذرات النيكل على شكل عناقيد فوق سطح الكرافين بسبب طاقة تلاصقها العالية. ان توزيع الشحنات التي تم الحصول عليها بواسطة تحليل موليكاني (Mullikan Analysis) وموضحة في الشكل (6 c) تبين ان شحنة ذرة النيكل الموجبة تساوي (  $0.421$  ) وشحنة ذرات الكرافين المطعم بالبورون السالبة القريبة منها تتراوح بين (  $0.119-0.021$  ), ينتج عن ذلك انتقال كبير للشحنات بين ذرة النيكل وسطح الكرافين يؤدي الى تعزيز الارتباط بينهما كما تم ذكره سابقاً.

ثانياً: امتزاز جزيئات ( $H_2$ ) على سطح الكرافين المطعم بذرة (B) و المفضل بذرة (Ni).

تم اجراء تهيئة البنية الفراغية وفق الشروط الحدودية المذكورة انفا لغرض دراسة امتزاز جزيئات الهيدروجين ( $H_2$ ) على سطح الكرافين المفضل بذرة النيكل والمطعم بذرة البورون وذلك بإضافة جزيئة الهيدروجين ( $H_2$ ) في كل مرة وتهيئتها وحساب طاقة ارتباطها ( $E_{bind}$ ) وفق العلاقة (2) ومعدل طاقة ارتباطها ( $E_{average}$ ) وفق العلاقة (3), كما موضح في الجدول (2).

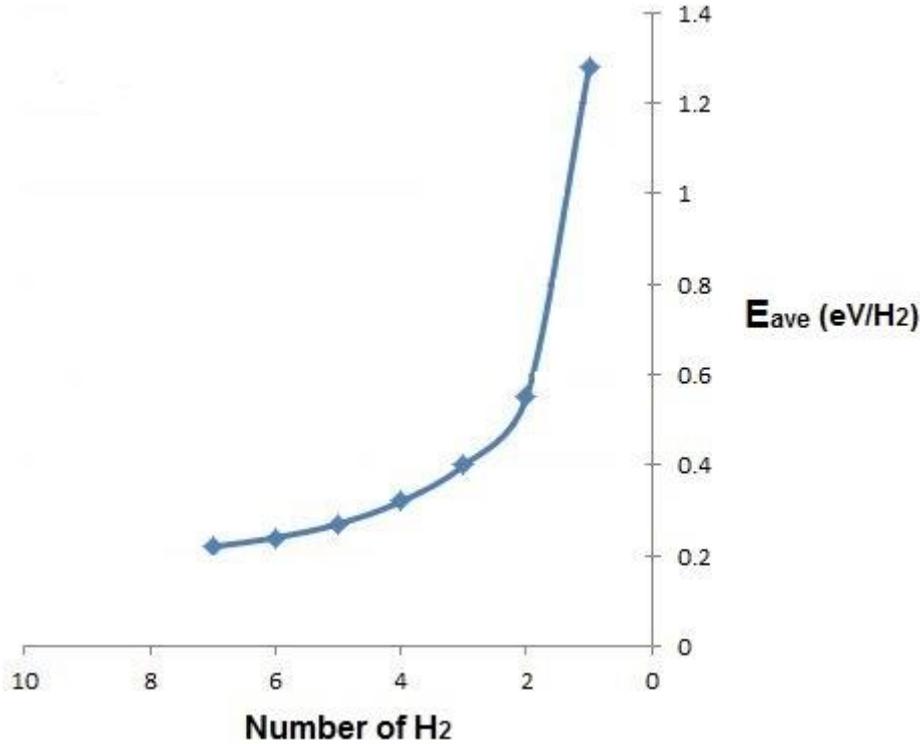
الجدول 2 : يوضح المسافات وقيم طاقات الارتباط المحسوبة عند امتزاز جزيئات الهيدروجين ( $H_2$ ) على سطح الكرافين المفعّل بذرة النيكل (Ni) والمطعم بذرة البورون (B). حيث ان:  $d_{H_2-c}$  : يمثل البعد بين جزيئة الهيدروجين واقرب ذرة كربون لها في سطح الكرافين,  $d_{H_2-Ni}$  : يمثل بعد جزيئة الهيدروجين عن ذرة النيكل المفعلة على سطح الكرافين,  $d_{Ni-c}$  : يمثل بعد ذرة النيكل عن اقرب ذرة كربون لها في سطح الكرافين.

Number of $H_2$	$d_{Ni-c}$ (Å)	$d_{H_2-Ni}$ (Å)	$d_{H_2-c}$ (Å)	$E_{bind(H)}$ (eV)	$E_{average}$ (eV/ $H_2$ )
1	2.210	1.58	3.20	1.05	1.28
2	2.211	3.77	4.02	0.059	0.55
3	2.220	3.72	4.71	0.096	0.40
4	2.210	2.87	3.57	0.090	0.32
5	2.212	4.12	4.45	0.081	0.27
6	2.221	3.05	4.04	0.078	0.24
7	2.223	3.92	3.00	0.090	0.22



الشكل (7) : يبين امتزاز (adsorption) جزيء الهيدروجين ( $H_2$ ) على سطح الغرافين المفعّل بذرة النيكل (Ni) والمطعم بذرة البورون (B) . ان عملية اضافة جزيئات الهيدروجين على سطح الكرافين المفعلة بذرة النيكل و المشوب بذرة البورون الموضحة في الشكل (7), تمت من خلال اضافة جزيئة ( $H_2$ ) كل مرة واجراء تهيئة البنية الفراغية. عندما تم وضع جزيئة الهيدروجين الاولى كانت طول الأصرة بين ذرتي الهيدروجين ( $0.74 \text{ \AA}$ ) مطابقة للنتائج العملية وبعد اجراء عملية التهيئة ازدادت بمقدار ( $0.13 \text{ \AA}$ ) لتصبح ( $0.87 \text{ \AA}$ ) , واستقرت فوق الموقع (H) لخلية الكرافين كما في الشكل (7 a), عند اضافة جزيئة ( $H_2$ ) الثانية واجراء التهيئة نلاحظ انها استقرت على الموقع (T) كما في الشكل (7 b), الجزيئة الثالثة استقرت فوق الموقع (B) بعد اجراء التهيئة كما في الشكل (7 c) , عند اضافة الجزيئة الرابعة واجراء التهيئة نلاحظ انها استقرت بالقرب من الموقع (T) كما موضح في الشكل (7 d), الجزيئة الخامسة تم اضافتها واجراء عملية التهيئة استقرت فوق الموقع (T) كما في الشكل (7 e), الجزيئة السادسة استقرت فوق الموقع (B) بعد اجراء التهيئة كما في الشكل (7 f), اما الجزيئة السابعة استقرت فوق الموقع (T) بعد اجراء التهيئة كما في الشكل (7 g).

من خلال الجدول (2) نلاحظ معدل طاقة الامتزاز لجزيئات الهيدروجين تقل بزيادة عدد الجزيئات الممتزة حيث ان هذا النقصان في طاقة الارتباط يزيد من قدرة انتزاز جزيئات الهيدروجين في الظروف المحيطة التي تم ذكرها آنفاً. الشكل (8) يوضح العلاقة العكسية بين معدل طاقة الامتزاز وعدد جزيئات الهيدروجين الممتزة.



الشكل (8) : يوضح العلاقة العكسية بين عدد جزيئات الهيدروجين الممتزة و معدل طاقة الارتباط.

ان معدل طاقة الارتباط للجزيئة الاولى تساوي (1.28 eV) حيث يعد هذا الارتباط القوي توافق نوعي لمبدأ حفظ الأصرة كما تم ذكره آنفاً، ومعدل طاقة الارتباط للجزيئة الثانية الى الجزيئة السابعة تتراوح بين (0.55-0.22 eV) والتي تقع ضمن معدل طاقات الارتباط المقبولة التي تم ذكرها سابقا كما موضح في الجدول (2).

باستخدام العلاقة (4) تم حساب النسب الوزنية لخرن جزيئات الهيدروجين على سطح خلية الكرافين (3x4x1) المفعلة بذرة النيكل والمطعمة بذرة البورون لسبع جزيئات هيدروجين وجد انها تساوي (11.7 wt.%) بمعدل طاقة ارتباط (0.22 eV)، وسعة التخزين لأربع جزيئات يساوي (7.08 wt.%) بمعدل طاقة ارتباط (0.32 eV) وهي اكبر من النسب المحددة بواسطة قسم الطاقة (DOE) المشار اليها سابقا.

### الاستنتاجات Conclusions

باستخدام حسابات (ab initio) بطريقة الكثافة الدالية (DFT) ومجموعة الاساس (PBE) بواسطة في برنامج (Dmol3)، درسنا سلوك وطاقة ربط جزيئات الهيدروجين الممتزة على سطح خلية الكرافين النقي و المفعل بذرة النيكل مرة و سطح خلية الكرافين المطعمة بذرة البورون و المفعلة بذرة النيكل مرة اخرى. لوحظ ان طول الأصرة بين ذرتي الهيدروجين لكل جزيئة يزداد بحوالي (0.15 Å) عن الطول في القيم التجريبية التي هي تقريبا (0.74 Å) بعد اجراء التهيئة. وان الموقع المفضل لذرة النيكل هو (H) الموقع فوق مركز الحلقة السداسية لسطح الكرافين، ووجد أن طاقة الارتباط لذرة النيكل على سطح الكرافين النقي تساوي (1.69 eV) الا انها تساوي (2.76 eV) على سطح الكرافين المطعم بذرة البورون، وباستخدام تحليل موليكاني وجد ان شحنة ذرة النيكل المفعلة على سطح الكرافين النقي تساوي (0.354) وشحنة ذرة النيكل المفعلة على سطح خلية الكرافين المطعمة بذرة البورون تساوي (0.421) اي ازادت بمقدار (0.126). كما وجد ان جزيئات الهيدروجين تسلك السلوك ذاته عند امتزازها على سطح

الكرافين النقي ومفعل بذرة النيكل وسطح الكرافين المطعم بذرة البورون ومفعل بذرة النيكل، حيث وجد أن جزيئة الهيدروجين الأولى لكل حالة تستقر فوق ذرة النيكل مباشرة بمعدل طاقة ربط عالية حيث تصل إلى (1.28 eV) لكلتا الحالتين، وتتوزع بقية الجزيئات حولها وبمعدل طاقة الارتباط للجزيئة الثانية إلى الجزيئة السابعة تتراوح بين (0.68–0.28 eV) في حالة الامتزاز على سطح الكرافين النقي و (0.22– 0.55 eV) في حالة الامتزاز على سطح خلية الكرافين المطعم. نستنتج من ذلك أن عملية التطعيم تعزز ارتباط ذرات العناصر الفلزية على سطح الكرافين مما يؤدي إلى خفض احتمالية تجمعها على سطح الخلية حيث أن ذرة البورون المطعمه تزيد من المجال الكهربائي بين ذرة النيكل وسطح الكرافين مما يزيد من عملية نقل الشحنة وتعزز طاقة الترابط بينهما. وأن تفعيل ذرة النيكل على سطح خلية الكرافين المطعمه بذرة البورون يساهم في زيادة سعة تخزين جزيئات الهيدروجين ضمن مدى معدل طاقة الارتباط التي تسمح بحدوث عملية الامتزاز والانتزاز تحت الشروط المحيطة.

#### المصادر References

1. Sema Z. Baykara, “*Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact*” international journal of hydrogen energy 1-10, (2018).
2. E. David.”*An overview of advanced materials for hydrogen storage*” International scientific conference on achievements in mechanical and materials engineering .2005.
3. Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, “*Potential of renewable hydrogen production for energy supply in HongKong*” International Journal of Hydrogen Energy ,31 1401 –1412 (2006) .
4. A. PRAKASH ARANGA RAJU. “*Production and Applications of Graphene and Its Composites*” Thesis Faculty of Engineering and Physical Sciences The University of Manchester. 2015.
5. S. Shafraniuk. “*Graphene Fundamentals, Devices, and Applications*”. Taylor & Francis Group, LLC. 2015.
6. S. Yadav, Z. Zhu, Chandra V. Singh. “*Defect engineering of graphene for effective hydrogen storage*”. international journal of hydrogen energy 39(2014) 4981 e 4995. P 4982.
7. Y. Chen, Jing Wang, Lihua Yuan, Meiling Zhang and Cairong Zhang. “*Sc-Decorated Porous Graphene for High-Capacity Hydrogen Storage: First-Principles Calculations*”. Materials 2017, 10, 894. P 1.
8. Y. Zhou, W. Chu, Fangli Jing , Jian Zheng, Wenjing Sun, Ying Xue. “*Enhanced hydrogen storage on Li-doped defective graphene with B Substitution : A DFT study*”. Applied Surface Science 410 (2017) 166–176. P166.
9. Y. Wang, Yuhong Chen, Y. Wang. “*Sodium decorated net-Y nanosheet for hydrogen storage and adsorption mechanism: A first-principles study*”. Chin. Phys. B Vol. 29, No. 1 (2020) 016801. P 1.
10. Z. M. Ao and F. M. Peeters. “*Electric Field Activated Hydrogen Dissociative Adsorption to Nitrogen-Doped Graphene. J. Phys*”. Chem. C 2010, 114, 14503–14509. P 14503.
11. E.G. Lewars, “*Computational Chemistry*”, Springer International Publishing Switzerland 2016.
12. K. I. Ramachandran et al., “*Computational Chemistry and Molecular Modeling*”, Springer 2008.
13. Mudar A. Abdulsattar, “*Size effects of semiempirical large unit cell method in comparison with nanoclusters properties of diamond-structured covalent semiconductors*” , Physica E 41, 1679 (2009).
14. N. Abuzaid. “*Electronic Structure According to the Orbital Approximation and the Hartree-Fock Theory with Electron Correlation Methods jultika*”.oulu.fi. 2016.
15. M.H.Cohen ,D .Frydel, K.BrukeandE .Engel,J. ”*Chemical .Physics* ” .Vol.113, p.2990. (2000)
16. Z. Wu and Ronald E. Cohen. “*A More Accurate Generalized Gradient Approximation for Solids*”, arXiv:cond-mat/0508004v3 [cond-mat.mtrl-sci] 24 Jan 2006.

17. D. ,C. Young. *“Computational Chemistry”*. John Wiley & Sons, Inc. 2001.
18. I. A, Yamamoto M, Asano H, Fujiwara K.” *DFT calculation for adatom adsorption on graphene sheet as a prototype of carbon nanotube functionalization* “ Phs Conf ser 100:52087.
19. M. ,M, Andriotis AN, Froudakis CE. *“curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls”* Chem Phys Lett 320:425-34. 2000.
20. Z. M. Ao and F. M. Peeters. *“High-capacity hydrogen storage in Al-adsorbed graphene”* . PHYSICAL REVIEW B 81, 205406 2010.
21. C. Kittel. *“Introduction to Solid State Physics, 8th edition”*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
22. V. Jain and Balasubramanian Kandasubramanian. *“Functionalized graphene materials for hydrogen storage”* Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019.
23. K. K Irikura *“Experimental Vibrational Zero-Point Energies: Diatomic Molecules”* J. Phys. Chem. Ref. Data 36(2), 389, 2007A.
24. Sigal , M.I. Rojas ,E.P.M. Leiva. *“Interferents for hydrogen storage on a graphene sheet decorated with nickel: A DFT study”*. international journal of hydrogen energy 363537e3546. (2011).
25. 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 39,11016-11026, (2014).
26. S. Abdel Aal, A. S. Shalabi, K. A. Soliman. *“High Capacity Hydrogen Storage in Ni Decorated Carbon Nanocone: A First-Principles Study”* Journal of Quantum Information Science, 5, 134-149, 2015.
27. H. Lae Park, Dong Su Yoo, and Yong-Chae Chung. *“Adsorption and Diffusion of Li and Ni on Graphene with Boron Substitution for Hydrogen Storage: Ab-initio Method”*. Japanese Journal of Applied Physics 50 06GJ02, (2011).
28. J. Woo Lee, Hyun Seok Kim, Jai Young Lee, and Jeung Ku Kang. *“Hydrogen storage and desorption properties of Ni-dispersed carbon nanotubes”*. Applied Physics Letters 88, 143126 (2006).