

## شبیه سازی دینامیک ملکولی ذخیره سازی هیدروژن در نانو ذرات FeTi و نانو لوله های کربنی تک لایه (SWNT)

رضاعلیزاده<sup>\*۱</sup>

[Alizadeh\\_Enviroment@yahoo.com](mailto:Alizadeh_Enviroment@yahoo.com)

پروین نصیری<sup>۲</sup>

تاریخ پذیرش: ۸۸/۹/۲

تاریخ دریافت: ۸۸/۳/۳۰

### چکیده

یافتن روشی مناسب برای ذخیره سازی مقدار زیادی گاز هیدروژن و با ایمنی لازم برای استفاده در خودروها و سایر تجهیزات همچنان توجه مراکز پژوهشی انرژی و محیط زیست را به خود جلب نموده است. در این پژوهش با انجام شبیه سازی دینامیک ملکولی (MD) میزان هیدروژن جذب شده در سیستم نانو ذرات FeTi و نانو لوله های کربنی تک لایه (SWNT) در محدوده دمایی ۶۰-۱۰۰ کلوین، با محاسبه مقدار جذب هیدروژن ( $\theta$ )، آنتالپی جذب (q) و انرژی اتصال (e)، در فشار های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب هیدروژن در فشار حداکثر ۱۰ مگا پاسکال و دمای ۶۰ درجه کلوین برای لایه اول جذب روی نانو ذرات FeTi ۰/۲۸ تا ۰/۳۵ و درون SWNT در بیشترین قطر انتخاب شده ۰/۰۸ به دست آمد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نانو ذرات FeTi مواد جدید و مناسبتری جهت استفاده در پیل های سوختی به عنوان ذخیره ساز گاز هیدروژن هستند.

واژه های کلیدی: ذخیره سازی هیدروژن، SWNT، جذب، ایزوترم، شبیه سازی، دینامیک ملکولی.

۱- استادیار دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا(ص)- دانشکده ی محیط زیست(مسئول مکاتبات) .

۲- استاد دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

## مقدمه

مکانیسم جذب و توسعه ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن خواهد کرد (۹).

## روش بررسی

در این تحقیق از بسته نرم افزاری تینکر (۴/۲- Tinker) در مجموعه یا هنگرد NPT (فشار و دمای ثابت با تعداد ذرات ثابت) و با استفاده از مدل یا تابع پتانسیل با کینگهام Buckingham برای سیستم FeTi و مدل لنارد جونز در مورد سیستم نانو لوله کربنی برای محاسبه بر هم کنشهای و اندروالسی هریک از سیستم ها با استفاده از معادله ها و پارامترهای ذیل شبیه سازی انجام و نتایج آن استخراج گردید (۱۰ و ۱۱). میدان نیروی باکینگهام دارای رابطه و پارامترهای زیر است (۱۲):

$$r = (A) \text{ فاصله بین اتم ها در پتانسیل حداقل}$$

$$x = (A) \text{ فاصله بین اتمی}$$

$$p = \frac{r}{x}$$

فاکتور استفن  $\zeta =$

$$D = \text{انرژی} \left( \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$$

$$E : D \left[ \left( \frac{\zeta}{\zeta - 6} \right) e^{\zeta(1-p)} - \left( \frac{\zeta}{\zeta - 6} \right) p^{-6} \right]$$

جدول ۱- مقادیر پارامترهای باکینگهام در سیستم FeTi

اتم	والانس پیوندی		غیر پیوندی	
	R(A)	درجه $\theta$	X(A)	D
H	۰/۳۵۴	۱۸۰	۲/۸۶۶	۰/۰۴۴
Fe	۱/۲۷	۱۰۹/۴۷	۲/۹۱۲	۰/۰۱۳
Ti	۱/۴۱۲	۱۰۹/۴۷	۳/۱۷۵	۰/۰۱۷

هیدروژن فراوان ترین عنصر طبیعی و حامل انرژی ایده آلی است که حاصل احتراق آن آب می باشد. یک کیلوگرم از این گاز، سه برابر همین مقدار بنزین، انرژی آزاد می کند. مشکل اساسی در استفاده از این سوخت پاک ذخیره سازی ایمن و فراوان آن است (۱). روش های مختلفی برای ذخیره نمودن این گاز مورد استفاده قرار می گیرد که عبارتند از ۱- ذخیره سازی فیزیکی (فشرده سازی یا مایع نمودن)، ۲- جذب سطحی، ۳- ذخیره سازی در هیدرات ها، ۴- ذخیره سازی به کمک هیدریدهای فلزی برگشت پذیر با تشکیل پیوند شیمیایی میان هیدروژن و فلز (۲). اما هر یک از روش های مذکور دارای معایبی می باشند گذشته از آن انتقال ایمن و مطمئن هیدروژن با روش های مرسوم امکان پذیر نیست (۳). FeTi به عنوان یک آلیاژ فلزی ارزان و سبک وزن قابلیت خوبی برای هیدرید شدن و ذخیره سازی هیدروژن دارد (۴). اگرچه فعالسازی سطح آن قبل از ذخیره سازی هیدروژن، کاربرد آن را محدود نموده است (۵) این آلیاژ دارای مخلوطی از ساختارهای نانو و آمورف است (۶) که با استفاده از سیستم آلیاژسازی مکانیکی و با استفاده از عناصر Fe و Ti و با روش آسیاب گلوله ای با خلوص ۹۹/۹ درصد تولید می گردد (۷). در آسیاب گلوله ای، گلوله ها در مخزن استیلی با حجم ۲۵۰ میلی لیتر در اتمسفر آرگن از ۵ تا ۱۰۰ ساعت و با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه عملیات آسیاب را انجام می دهند. نانو لوله های کربنی تک لایه (SWNT) نیز با روش های مختلف Sol gel (ژل سازی) و ته نشینی بخار شیمیایی (CVD) تولید می شوند (۸).

اگرچه بررسی های آزمایشگاهی زیادی بر روی ذخیره سازی و جذب هیدروژن صورت گرفته است، ولی هنوز تئوری جذب آن بر روی نانوذرات FeTi و یا نانو لوله های کربنی ناشناخته مانده است.

Kinaci و همکاران اصول اولیه امکان هیدرید شدن با ظرفیت ذخیره سازی بالای هیدروژن در FeTi را به دست آوردند. محاسبات تئوری و شبیه سازی کمک زیادی به درک

فاصله بين مولكول ها  $r=$

پارامتر انرژى معادله  $E =$

پارامتر طولى معادله  $\sigma =$

$$E_{HC} = 2/762 \text{ meV}$$

$$\sigma_{HC} = 3/179 \text{ meV}$$

بررسى نانو لوله هاى كربنى تك لايه نيز در دماى ۸۰- ۷۰ كلوين و با استفاده از نانو لوله كربن (۸و۸)، (۱۰و۱۰) و (۱۲و۱۲) انجام شد كه ميدان نيروى لنارد جونز به كار رفته در پارامتر هاى آن عبارتند.

$$E = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

جدول ۲- مقادير پارامترهاى لنارد جونز در سيستم نانو لوله هاى كربنى

NC	E(mev)	$\varepsilon_{TT}(\text{meV}/\text{A})$	$\sigma_{TT}(\text{A})$	$D_0^-(\text{A})$	نانولوله
۷*۴۴۴	۱۸/۲۷	۷۹/۱۹	۳/۱۵	۱۰/۸۵۶	(۸و۸)
۷*۵۶۰	۱۶/۵۲	۸۹/۵	۳/۱۴	۱۳/۵۷	(۱۰و۱۰)
۷*۶۷۲	۱۵/۲۱	۹۸/۸	۳/۱۴	۱۶/۲۸	(۱۲و۱۲)

۲- سپس به منظور کوتاه نمودن زمان شبيهه سازى و

كاهش زمان محاسبات و همين طور صرف نظر

كردن از برهمكنش هاى در فواصل درورتر، شعاع

قطع واندروالسى ( $r \text{ cut off} = 12 \text{ A}$ ) انتخاب شد و

ارزش ثابت نيروى آزمایشگاهى مولكول هيدروژن

$10/368 \text{ au}$  (واحد اتمى) و ثابت شبكه در مورد  $A$ ,

$FeTi$  به كار رفت.

۳- سلول  $FeTi$  با توجه به تقارن سيستم مكعبى انتخاب

شد (با تعداد ۲۵۰ اتم  $Fe$  و  $Ti$ ) كه در راستاى

محورهاى مختصات  $X$ ,  $Y$  و  $Z$  توسعه يافته است. (۵)

سلول) حجم جعبه شبيهه سازى نيز  $50 \times 50 \times 50 \text{ A}^3$

50 انتخاب شد. شبيهه سازى ها با تعداد ۱۰۰۰-۲۵

مولكول هيدروژن براى  $FeTi$  درون جعبه شبيهه

سازى انجام شد (شكل ۱).

فرآيند شبيهه سازى به روش ديناميك مولكولى:

۱. در فرآيند شبيهه سازى به روش ديناميك مولكولى،

رفتار سيستم هاى چند ذره اى  $FeTi-H_2$  و  $H_2$

$H_2$  و  $C-H_2$  با زمان مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. پس از آن، از يك كميت در محدوده زمانى طولانى

ميانگين گرفته شده و از معادله نيوتن ( $F=ma$ )

براى نمايش حركت اتم ها استفاده گرديد.

۳. الگوريتم Beemans با فاصله زمانى يك فمتو ثانيه

براى انتگرال گيرى عددى به كمك بسط تيلور به

صورت زير به كار گرفته شد:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \dots$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + \dots$$

كه در اين الگوريتم موقعيت هر ذره در زمان بعد، از موقعيت آن

در زمان قبلى به دست مى آيد.

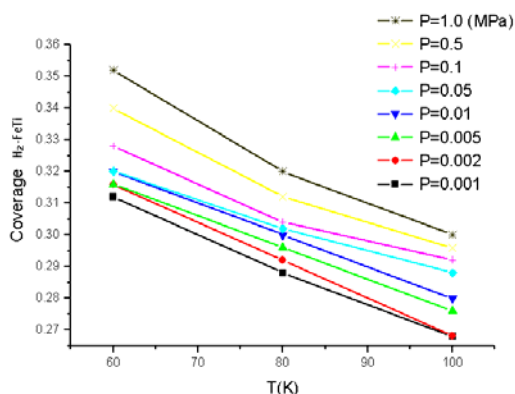
۱- به دنبال آن به منظور راستيابى مدل و دست يابى به

نتايج دقيق و كاهش ميزان خطا، شرايط مرزى

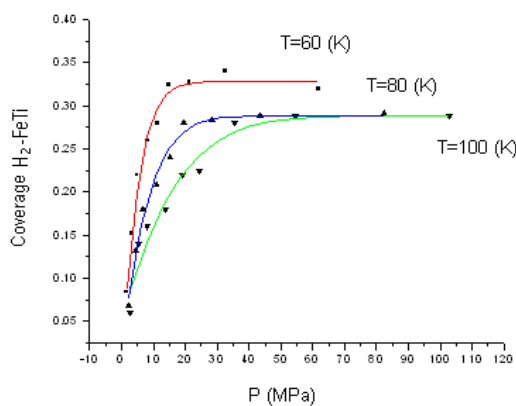
متناوب ( $Pbc$ ) در تمامى سه بعد توسعه داده شد.

کربنی در ابتدا با گذشت زمان هیدروژن تمام فضای خالی میان ۷ نانو لوله را پر کرد و سپس وارد نانولوله ها شد و در مورد FeTi، اولین لایه هیدروژن جذب شده بر روی FeTi با افزایش مقدار لایه های هیدروژن کامل شد و لایه های دوم و .... نیز شکل گرفت (فاصله بین لایه های مختلف هیدروژن جذب شده ۵ انگستروم و فاصله بین لایه اول و سطح FeTi نیز ۴ انگستروم محاسبه شد).

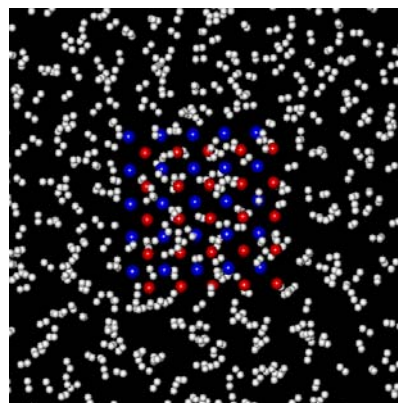
با افزایش دما میزان جذب هیدروژن کاهش یافت و افزایش فشار نیز مقدار هیدروژن جذب شده را افزایش داد که نمودارهای ۱ و ۲ تغییرات میزان جذب در دمای ۵۵، ۶۰، ۷۵، ۱۰۰ کلوین و در فشار های مختلف را نشان می دهند.



نمودار ۱- تغییرات میزان جذب گاز هیدروژن بر حسب دما.

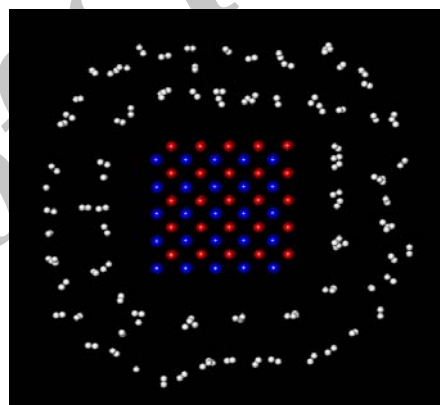


نمودار ۲- تغییرات میزان جذب گاز هیدروژن بر حسب فشار در سه دمای شاخص ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه کلوین.



شکل ۱- سل یا جعبه اولیه شبیه سازی.

در خصوص نانو لوله ها نیز با ۷ نانو لوله (یکی در مرکز) با حجم جعبه  $100 \times 34/45 \times 200 \text{ \AA}^3$  شبیه سازی انجام گردید.



شکل ۲- لایه های اول و دوم گاز هیدروژن در اطراف کریستال FeTi.

برای شروع شبیه سازی ساختار اولیه به مدت ۱۰۰ ps به تعادل رسید و سپس با ۲۰۰ ps شبیه سازی آغاز شد. به منظور کنترل از سیستم ترموستات Nose-Hoover استفاده شد. در شکل ۲ لایه های مختلف هیدروژن جذب شده در اطراف کریستال FeTi نشان داده شده است:

### نتایج و تفسیر

الف) میزان جذب: مقدار جذب هیدروژن در هر دوسیستم بالاستفاده از رابطه  $\frac{NH_2}{N FeTi}$  محاسبه شد. در نانو لوله های

حرارت جذب برای FeTi در مقدار جذب ۰/۲۳ به مقدار حداکثر ۱۶۶۰ J/mol می رسد و بعد از آن مقدار حداکثر به ۱۵۰۰ J/mol کاهش می یابد که نشان میدهد که جذب هیدروژن از نوع فیزیکی می باشد.

### ج- انرژی اتصال

با استفاده از رابطه ریاضی زیر :

$$q_{st} = -\varepsilon + 2k_B T$$

که در آن T مقدار میانگین دما و  $k_B$  ثابت بولتزمن است و از آن طریق می توان انرژی اتصال را به دست آورد که در مورد مقادیر مختلف q و در هر دو سیستم FeTi و نانو لوله های کربنی نشان می دهد که گاز هیدروژن فقط با مواد جاذب بر هم کنش دارد.

### نتیجه گیری نهایی

با توجه به نتایج به دست آمده مقدار جذب هیدروژن بر روی FeTi و در نانولوله های کربنی (۱۲ و ۱۰)، (۱۰ و ۸) در حداکثر مقدار فشار ۱۰ Mpa دمای مناسب به ترتیب ۰/۱۵، ۰/۰۸۱، ۰/۰۷۷ و ۰/۰۶۹ می باشد، که این مقادیر با در نظر گرفتن هزینه های پایین و فراوانی FeTi نسبت به نانو لوله های کربنی نشان می دهد که نانو ذرات FeTi مواد ایده آلی برای ذخیره سازی هیدروژن هستند.

### منابع

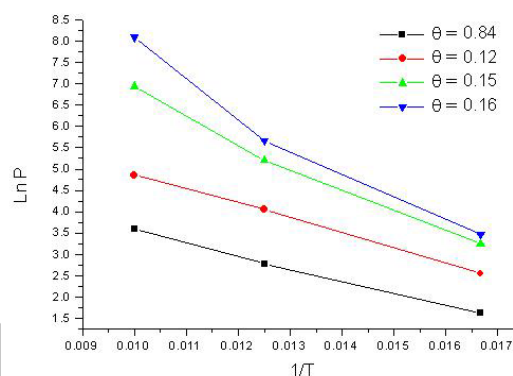
1. Yang, Q. Zhang, C. (2005) Molecular Simulation of Adsorption and Diffusion of Hydrogen in Metal-Organic Frameworks Phys. Chem. B, 109. 11862-11864.
2. Yin, Y.F. Mays, T. McEnaney, B. (2000) Molecular simulations of hydrogen storage in carbon nanotube arrays, Langmuir, 16 10521-10527.
3. Froudakis, G.E. (2002) Hydrogen interaction with carbon nanotubes: a review of *ab initio* studies J. Phys.: Condens. Matter. 14, R453-R465.

### ب- حرارت یا آنتالپی جذب

q مقدار حرارت آزاد شده جذب را می توان از نمودار  $\ln P$  بر حسب  $1/T$  و برای مقدار مشخصی از گاز جذب شده و با استفاده از شیب منحنی از رابطه کلاز یوس-کلا پیرون:

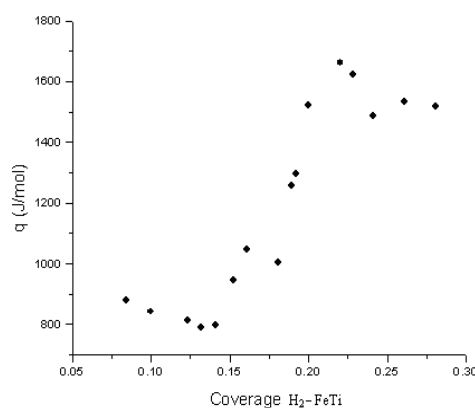
$$q_{st} = -R \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T^{-1}} \right)_{\theta}$$

به دست آورد (نمودارهای ۳ و ۴).



نمودار ۳- لگاریتم فشار بر حسب معکوس دما که از

شیب نمودار به دست می آید.



نمودار ۴- میزان جذب گاز هیدروژن در نانو ذرات FeTi

بر حسب q (مقدار حرارت آزاد شده جذب).

در رابطه مذکور R ثابت عمومی گازها، P فشار سیستم و T دمای آن بر حسب کلوین است.

- System, Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC, Istanbul, Turkey, 13-15 July.
8. Kinaci, A. Aydinol, M.K. (2006) Ab initio investigation of FeTi-H system, Int. J. Hydrogen Energy doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.006.
  9. Reilly, J.J. Wiswall, R.H. (1974) Formation and properties of iron titanium hydride, J. Inorg. Chem. 13, 218-222.
  10. Mayo, S.L., Olafson, B.D. Goddard III, W.A. (1990) A generic force field for molecular simulations, J. Phys. Chem. 94, 8897-8809.
  11. Rappé, A.K. Casewit, C.J. Colwell, K.S. Goddard III, W.A. Skiff, W.M. (1992) a Rule-Based Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations J. Am. Chem. Soc. 114, 10024-10035.
  12. Tersoff, J. and Ruoff. R. S. (1994) Structural properties of a carbon-nanotube crystal Phys. Rev. Lett. 73, 676-679.
  4. Jurczyk, M. Smardz L, Makowiecka, M. Jankowska, E. Smardz, K. (2004) the synthesis and properties of nanocrystalline electrode materials by mechanical alloying, J. Phys. and Chem. Solids, 65, 545-548.
  5. Singh, B.K. Singh, A.K. Pandey, C.S. Srivastava, O.N. (1999) Investigation on synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of hydrogen storage material: Fe<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1.3</sub> (x = 0.2), Int. J. Hydrogen Energy, 24, 1077-1082.
  6. Morris, S. Dodd, S.B. Hall, P.J. Mackinnon, A.J. Berlouis, L.E.A. (1999) The effect of novel processing on hydrogen uptake in FeTi- and magnesium-based alloy, J. Alloys Compd. 295, 458-462.
  7. Abe, M. Kokaji, T. Oishi, K. Haraki, T. Uchida, H. Miyamoto, Y. Uchida, S. (2005) Hydrogen Absorption Characteristics of a FeTi Alloy Nano-Structured Mechanical Alloying and Its Application to a Hydrogen Storage