

## مطالعه جذب دی‌اکسید کربن روی صفحات گرافنی حفره‌دار اشباع‌شده با هیدروژن و جداسازی آن از نیتروژن با استفاده از نظریه تابعی چگالی و دینامیک مولکولی واکنشی

زهرا نگارش، مصطفی فضلی\*

دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۴/۲۹

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۶/۲۱

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۶/۲۵

### چکیده

جذب مولکول‌های گازی دی‌اکسید کربن روی چهار صفحه گرافنی حفره‌دار اشباع‌شده با هیدروژن با اندازه حفره مختلف و همچنین صفحه گرافنی بدون حفره بررسی و با جذب مولکول نیتروژن روی این صفحات مقایسه شده است. برای این مطالعه از دینامیک مولکولی واکنشی<sup>۱</sup> استفاده شده است که احتمال تشکیل و گسست پیوندهای شیمیایی را در نظر می‌گیرد و آثار قطبیتی را دقیقتر محاسبه می‌کند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که تمامی صفحات گرافنی حفره‌دار و همچنین صفحه گرافنی بدون حفره قابلیت جذب مولکول‌های گازی دی‌اکسید کربن را دارند و می‌توانند برای جداسازی دی‌اکسید کربن از نیتروژن مورد استفاده قرار گیرند. هرچند اندازه و شکل حفره‌ها تأثیری در میزان جذب مولکول‌های گازی روی این صفحات ندارد.

**کلمات کلیدی:** جذب دی‌اکسید کربن، صفحه گرافنی حفره‌دار اشباع‌شده با هیدروژن، دینامیک مولکولی واکنشی، نظریه تابعی چگالی.

### ۱- مقدمه

امروزه تأثیر فاجعه‌بار دی‌اکسید کربن تولید شده توسط انسان نه تنها یک واقعیت علمی تأیید شده بلکه پدیده‌ای کاملاً مشهود در زندگی روزمره است. کاهش منابع آب شیرین و محصولات کشاورزی، افزایش شدت و قدرت تخریب توفان‌های ویرانگر، زیر آب رفتن مناطق ساحلی و انقراض گونه‌های زیستی بخشی از عواقب این پدیده است. بنابراین کشف و ابداع راه‌هایی نو برای ذخیره و جداسازی دی‌اکسید کربن از سایر گازهای اتمسفری ضرورتی آشکار است. در این مسیر مشکل‌ترین بخش جداسازی دی‌اکسید کربن از نیتروژن مولکولی است. متداول‌ترین راه برای جداسازی دی‌اکسید کربن جذب شیمیایی با استفاده از محلول‌های آمینی است با اینحال معایب این روش مانند خوردگی محلول‌های آمینی و مصرف بالای انرژی در زمان بازیافت محلول‌های آمینی پژوهشگران را برآن داشته تا به دنبال راه‌هایی جایگزین برای جداسازی دی‌اکسید کربن باشند [۱ و ۲].

در همین راستا، اخیراً مطالعات فراوانی بر روی جداسازی غشایی<sup>۲</sup> مخلوط CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> انجام شده است [۳]. در مقایسه با جذب شیمیایی دی‌اکسید کربن، سیستم‌های جداسازی غشاء پایه هزینه انرژی پایین‌تر، بکارگیری ساده‌تر، مقیاس‌پذیری بزرگتر، ردپای کربنی کوچکتر و نگهداری ساده‌تری دارند [۴-۶] و به همین جهت گزینه بسیار مطلوبی برای جایگزینی سیستم‌های جداسازی شیمیایی هستند. میزان نفوذپذیری یک غشاء با ضخامت آن نسبت عکس دارد به همین جهت هرچه یک غشاء نازکتر باشد برای جداسازی گازی مناسب‌تر است [۷]. غشاءهای متداول امروزی مانند زئولیت‌ها، سیلیکاها، پلیمرها، سطوح کربن پایه، ساختارهای آلی فلزی و ساختارهای آلی حفره‌دار، ضخامتی بیشتر از ۲۰ نانومتر دارند [۸-۱۰]. گرافن یکی از آلوتروپ‌های پرکاربرد و بسیار مطالعه شده کربن است [۱۱ و ۱۲] که تنها از صفحات دو بعدی کربن تشکیل شده است. این ساختار می‌تواند نقش یک غشاء فوق‌نازک با ضخامتی به اندازه تنها یک اتم کربن را ایفا کند [۵ و ۱۳]. علاوه بر این، گرافن دارای پایداری شیمیایی و استحکام مکانیکی قابل‌توجهی است که خواصی ایده‌آل برای غشاءهای جداسازی گازی هست.

یک صفحه گرافن بدون نقص به‌خودی‌خود گاز-تراوا نیست زیرا حفره حلقه‌های آروماتیک آن به‌قدری تنگ هستند که اجازه عبور مولکول‌های هیچ گازی را نمی‌دهند [۱۴ و ۱۵] با این حال مطالعات تئوری و تجربی نشان می‌دهد که صفحات گرافنی نانوحفره‌دار<sup>۳</sup> می‌توانند به طرز موثری برای جداسازی مولکول‌های گازی استفاده شوند [۱۶-۱۹]. یک گرافن نانوحفره‌دار به سادگی صفحه گرافنی است که برخی از اتم‌های کربن آن برداشته شده است. اگر ظرفیت‌های خالی (حاصل از برداشتن اتم‌ها کربن) با اتم‌های هیدروژن اشباع شود، چنین ساختاری گرافن نانوحفره‌دار اشباع‌شده با هیدروژن<sup>۴</sup> نامیده می‌شود. روش‌های بسیاری برای ساخت صفحات حفره‌دار وجود دارد، مانند عمل‌آوری با پرتو<sup>۵</sup>، قلمزنی با اکسید<sup>۶</sup>، بمباران با یون‌های سنگین<sup>۷</sup> و یا کاهش اکسید گرافن<sup>۸</sup> [۲۰ و ۲۱].

کارایی یک غشاء گرافن حفره‌دار را می‌توان با تنظیم سایز و شکل حفره‌ها و یا عامل‌دار کردن شیمیایی آن مهندسی کرد. به عنوان مثال لیو و همکارانش<sup>۹</sup> نشان داده‌اند که گرافن‌های حفره‌دار با سایز حفره خاص، کارایی و درصد عبور بسیار خوبی برای جداسازی مولکول‌های دی‌اکسید کربن از نیتروژن مولکولی دارند [۲۲]. همچنین مطالعات نشان می‌دهد که، عامل‌دار کردن

<sup>۲</sup> Membrane filtration

<sup>۳</sup> Nanoporous graphene sheets

<sup>۴</sup> H-passivated nanoporous graphene

<sup>۵</sup> Beam treatment

<sup>۶</sup> Oxidative etching

<sup>۷</sup> Heavy-ion bombardment

<sup>۸</sup> Graphene oxide reduction

<sup>۹</sup> Liu et al.

شیمیایی لبه‌های حفره‌های گرافن تاثیر بسزایی روی میزان عبور گاز و گزینندگی<sup>۱۰</sup> غشاء دارد [۲۳]. ژبو و همکارانش<sup>۱۱</sup> کشف کرده‌اند که عامل‌دار

کردن شیمیایی صفحات گرافنی با نیتروژن می‌تواند جذب دی‌اکسید کربن را افزایش دهد. علاوه بر این عامل‌دار کردن شیمیایی لبه‌های حفره با نیتروژن، گزینندگی دی‌اکسید کربن در برابر نیتروژن را به طرز چشمگیری افزایش می‌دهد [۲۴]. همچنین هوزر و همکارانش<sup>۱۲</sup> نوعی حفره عامل‌دار شده با نیتروژن را آزموده‌اند و نتایج آنها حاکی از مسدود شدن شدید دی‌اکسید کربن به علت برهمکنش‌های الکترواستاتیک این گاز با غشاء است [۲۵].

یک روش بلقوه برای جداسازی مخلوط  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  الک‌کردن الکترواستاتیک<sup>۱۳</sup> با استفاده از غشاء گرافن حفره‌دار است زیرا  $\text{CO}_2$  قطبش‌پذیری و ممان چهارقطبی<sup>۱۴</sup> بزرگتری نسبت به  $\text{N}_2$  دارد [۲۶]. لو و همکارانش<sup>۱۵</sup> کشف کرده‌اند که دوپ کردن گرافن حفره‌دار با اتم‌های نیتروژن الکترون‌خنثایی آنها را تغییر و نیروی دافعه بین مولکول‌های دی‌اکسید کربن و گرافن حفره‌دار را افزایش می‌دهد. این اثر باعث افزایش سد انتشار<sup>۱۶</sup> برای مولکول‌های  $\text{CO}_2$  می‌شود [۲۷]. همچنین وانگ و همکارانش<sup>۱۷</sup> پیشنهاد داده‌اند که افزودن اتم‌های هیدروژن در غشاء‌های گرافنی اشباع شده با هیدروژن می‌تواند الکترون‌خنثایی غشاء‌های گرافنی را تغییر دهد [۲۸]. این گروه همچنین کارایی جداسازی  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  غشاء‌های اشباع شده با هیدروژن را بررسی کرده‌اند. در تحقیق آنها سه غشاء با اندازه حفره متفاوت با استفاده از روش‌های تئوری DFT و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج تحقیق وانگ نشان می‌دهد که نیروی دافعه بزرگی بین اتم‌های گازی و غشاء هنگام عبور مولکول‌ها از حفره‌ای به قطر ۲/۵۶ آنگستروم ایجاد می‌شود ولی مولکول‌های  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  می‌توانند از حفره‌های به قطر ۴/۰۶ آنگستروم و بیشتر عبور کنند [۲۸].

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی اخیری که ما با استفاده از میدان‌های نیروی واکنشی<sup>۱۸</sup> انجام داده‌ایم، حاکی از جذب سطحی مولکول‌های  $\text{CO}_2$  روی سطح غشاء‌های گرافنی حفره‌دار اشباع شده با هیدروژن است. چنین فرایندی علاوه بر این که با مسدود کردن و یا تغییر سایز حفره‌های کربنی باعث تغییر میزان عبور گازها و گزینندگی غشاء می‌شود، به خودی خود می‌تواند به عنوان ابزاری برای جداسازی دی‌اکسید کربن با استفاده از جذب سطحی استفاده شود. تاکنون تمامی تحقیقات انجام شده در

<sup>۱۰</sup> selectivity

<sup>۱۱</sup> Xue et al.

<sup>۱۲</sup> Hauser et al.

<sup>۱۳</sup> Electrostatic sieving

<sup>۱۴</sup> Quadrupole moment

<sup>۱۵</sup> Lu et al.

<sup>۱۶</sup> Diffusion barrier

<sup>۱۷</sup> Wang et al.

<sup>۱۸</sup> Reax Force Fields

زمینه جداسازی CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> توسط غشاهای کربنی روی جداسازی از طریق عبور از حفره‌های کربنی متمرکز بوده است که در آنها صفحه کربنی به عنوان یک غشاء جداکننده مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال صفحات کربنی می‌توانند فرایند جداسازی را از طریق جذب مولکول‌های گازی و به عنوان یک جاذب انجام دهند که تاکنون تحقیقی در این زمینه صورت نگرفته است. در این تحقیق پنج غشاء گرافنی حفره‌دار اشباع‌شده با هیدروژن به همراه صفحه گرافنی بدون حفره مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به‌خاطر نقش موثر قطبش‌پذیری در برهمکنش بین مولکول‌های گازی و غشاء‌های گرافنی در این تحقیق از دینامیک مولکولی میدان نیروی واکنشی استفاده کرده‌ایم که آثار قطبش‌پذیری را با دقت بالاتری نسبت به دینامیک مولکولی غیر واکنشی محاسبه می‌کند. میزان جذب سطحی مولکول‌های گازی CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> روی این غشاءها، تاثیر اندازه و شکل حفره در مخلوط گازی و همچنین محیط‌های گازی خالص مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

## ۲- روش انجام محاسبات

در این تحقیق چهار صفحه گرافنی حفره‌دار اشباع‌شده با هیدروژن به همراه یک صفحه گرافن بدون نقص مدل‌سازی و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. صفحات حفره‌دار با برداشتن اتم‌های کربن و پرکردن ظرفیت‌های خالی با اتم‌های هیدروژن ایجاد شده‌اند. این صفحات براساس تعداد اتم‌های کربن برداشته شده به ترتیب P6, P10, P16, و P24 نام‌گذاری شده‌اند (شکل ۱). قبل از انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ساختار تمامی صفحات گرافنی با استفاده از نظریه تابعی چگالی الکترونی<sup>۱۹</sup> تعبیه‌شده در نرم‌افزار VASP<sup>۲۰</sup> بهینه شده‌اند [۲۹]. تاثیر تعویض و همبستگی الکترون‌ها<sup>۲۱</sup> با استفاده از تابعی PAW-PBE محاسبه‌شده است [۲۹ و ۳۰]. در این محاسبات از مجموعه پایه موج مسطح<sup>۲۲</sup> با حداکثر کرانه<sup>۲۳</sup> انرژی ۳۰۰ الکترون ولت استفاده شده است. نرم‌افزار VASP برای حل معادله شرودینگر از نظریه بلاخ<sup>۲۴</sup> استفاده می‌کند و ساختارهای مولکولی باید در سه‌بعد دارای تناوب باشند. برای انتخاب ترکیبی مناسب از نقاط کا<sup>۲۵</sup> از یک شبکه ۱×۱×۱ ایجاد شده با روش مونخورست<sup>۲۶</sup>، استفاده شده است [۳۱].

برای انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی صفحات کربنی در مرکز یک جعبه متناوب به طول ۹۰ آنگستروم قرار داده شده‌اند. طول و عرض هر جعبه اندکی متفاوت و برابر با طول و عرض صفحه آن است (جدول ۱). سپس فضای داخل جعبه با استفاده از

<sup>۱۹</sup> Density functional theory

<sup>۲۰</sup> Vienna Ab initio Simulation

<sup>۲۱</sup> Electronic exchange and correlation

<sup>۲۲</sup> Plane-wave basis sets

<sup>۲۳</sup> Cut-off

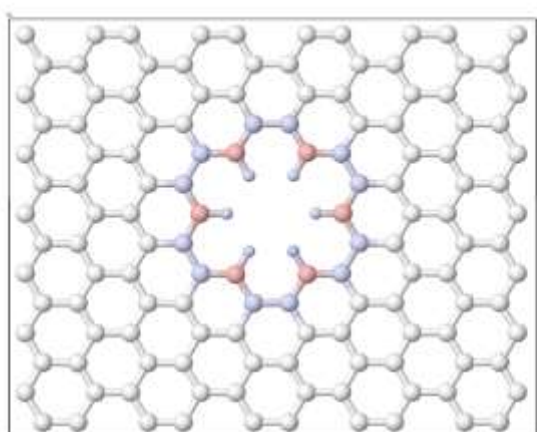
<sup>۲۴</sup> Bloch's theorem

<sup>۲۵</sup> K-points

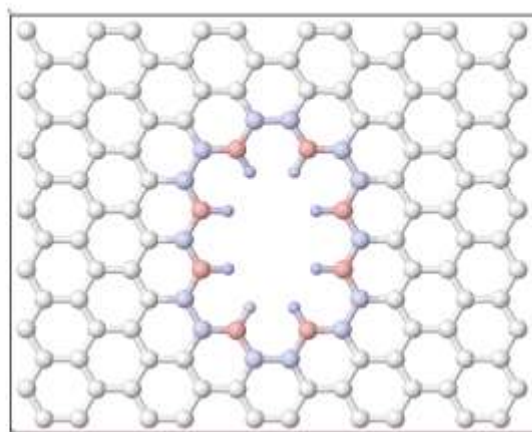
<sup>۲۶</sup> Monkhorst-pack

ماژول amorphous cell موجود در نرم افزار متریالز استودیو [۳۲] با اتمهای گازی پر شده است. برای هر صفحه سه شبیه سازی در محیط های گازی: نیتروژن خالص، دی اکسید کربن خالص و مخلوط ۵۰/۵۰ مولی هر دو گاز انجام شده است. در شبیه سازی های دارای محیط گازی خالص، ۱۰۰ مولکول CO<sub>2</sub> یا N<sub>2</sub> و در شبیه سازی های مخلوط گازی ۱۰۰ مولکول CO<sub>2</sub> به همراه ۱۰۰ مولکول N<sub>2</sub> در جعبه توزیع شده اند.

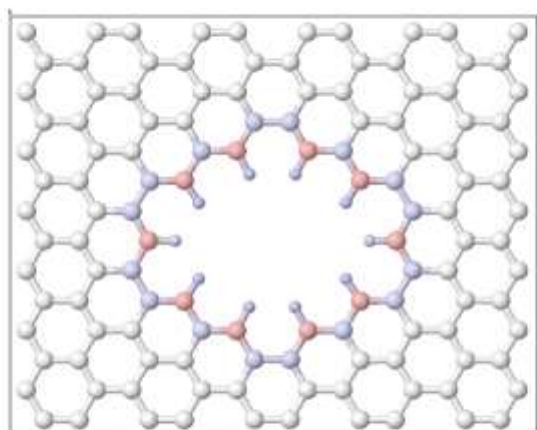
ACCEPTED MANUSCRIPT



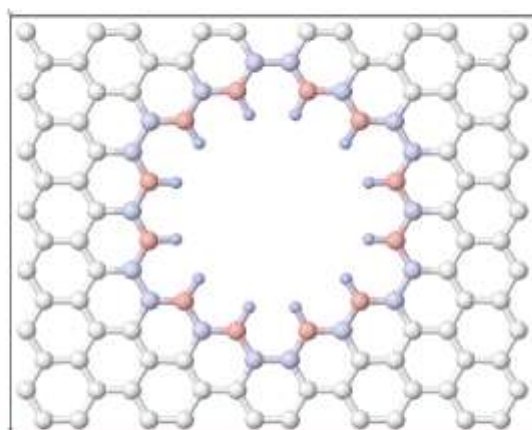
P6



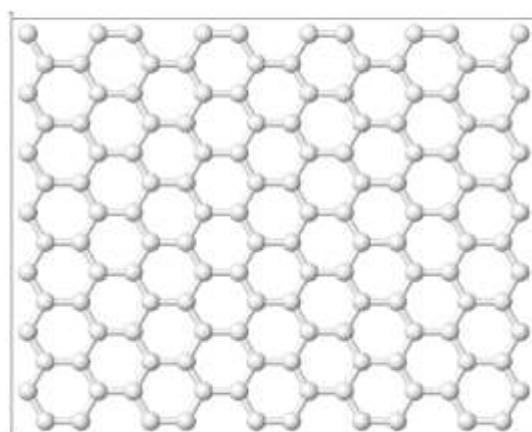
P10



P16



P24



Perfect Graphene Sheet

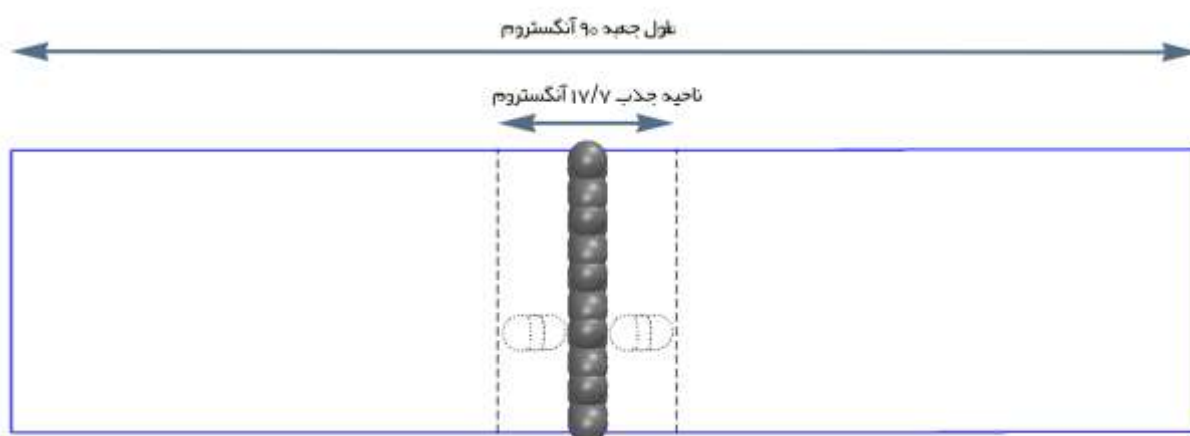
شکل ۱. شکل و بار جزئی صفحات گرافنی حفره‌دار به همراه صفحه گرافنی بدون حفره. بار جزئی مثبت با رنگ آبی و بار جزئی منفی با رنگ قرمز نشان داده شده‌است.

تمامی شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با استفاده از نرم‌افزار لمپس<sup>۲۷</sup> و آنسمل کانونیکال انجام شده اند [۳۳]. برای تنظیم دمای شبیه‌سازی در چندصد گام اول شبیه‌سازی از ترموستات برندنسن<sup>۲۸</sup> [۳۴] و سپس ترموستات نوز-هاور<sup>۲۹</sup> [۳۵] استفاده شده تا دما در حدود ۳۰۰ درجه کلون در نوسان باشد. طول هر گام شبیه‌سازی نیم فمتوثانیه در نظر گرفته شده و از الگوریتم velocity Verlet برای محاسبه حرکت ذرات در طول زمان ۴ نانوثنیه‌ای شبیه‌سازی استفاده شده است. تعداد کل شبیه‌سازی‌های انجام شده ۱۵ مورد است که برای ۵ صفحه هر کدام در سه محیط گازی مختلف انجام شده است.

از نقطه نظر فنی، مهمترین بخش هر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انتخاب میدان نیروی<sup>۳۰</sup> مناسب برای انجام شبیه‌سازی است. در این تحقیق ما به جای استفاده از میدان‌های نیروی متداول (غیر برهمکنشی) از یک میدان نیروی برهمکنشی استفاده کرده‌ایم. در میدان‌های نیروی برهمکنشی برخلاف میدان نیروی متداول مرتبه پیوند متغیر است و در زمان شبیه‌سازی با توجه به فاصله بین اتمی تعیین و در هر گام به‌روزرسانی می‌شود. چنین میدان‌های نیروی به خوبی می‌توانند تشکیل و شکست پیوندهای کووالانسی را مدلسازی کنند در حالی که بررسی فرایندهای شامل تشکیل و شکست پیوند کووالانسی با میدان‌های نیروی غیربرهمکنشی امکان‌پذیر نیست [۳۶-۳۸]. برای توصیف برهمکنش‌های کولنی و واندروالسی در میدان‌های نیروی برهمکنشی با پیوندهای متغیر، برهمکنش‌های غیرپیوندی بین تمام جفت اتمها بدون در نظر گرفتن وجود و یا عدم پیوند محاسبه می‌شود و سپس یک عبارت محافظت<sup>۳۱</sup> برای جلوگیری از محاسبه مجدد برهمکنش‌های غیرپیوندی برد نزدیک تعریف می‌شود. علاوه بر این میدان نیروی برهمکنشی آثار قطبیتی را با استفاده از روش بار وابسته به مختصات<sup>۳۲</sup> محاسبه می‌کند که دقت بالاتری دارد. میدان‌های نیروی برهمکنشی به‌شدت اختصاصی هستند و برای هر سیستم مولکولی نیاز به پارامترهای خاص خود دارد. در این تحقیق ما از پارامترهای برهمکنشی محاسبه شده توسط کوالیک و همکارانش<sup>۳۳</sup> استفاده کرده‌ایم که گزارش شده برای سیستم‌های مولکولی دارای عناصر C/H/O/N نتایج قابل قبولی تولید می‌کند [۳۹].

باتوجه به اینکه شمارش مولکول‌های اطراف صفحات کربنی کاری دشوار است، ما یک کد پایتون برای این منظور ایجاد کردیم که تعداد مولکول‌های گازی را در ناحیه اطراف صفحات در هر گام می‌شمارد. عمق ناحیه اطراف صفحات با توجه به شعاع واندروالسی مولکول‌های گازی تعیین شده است (شکل ۲).

<sup>۲۷</sup> LAMMPS<sup>۲۸</sup> Berendsen thermostat<sup>۲۹</sup> Nose-Hoover thermostat<sup>۳۰</sup> Force-field<sup>۳۱</sup> Shielding term<sup>۳۲</sup> Geometry-dependent charge calculation scheme<sup>۳۳</sup> Kowalik et al.



شکل ۲. طول جعبه شبیه‌سازی و ناحیه جذب. اتم‌های گازی قرار گرفته در ناحیه جذب در هر گام شمارش و به عنوان اتم‌های جذب شده در نظر گرفته می‌شوند.

### ۳- نتایج و بحث

در این تحقیق ابتدا ساختار صفحات گرافنی با استفاده از روش تابعی چگالی و توابع موج تخت بهینه‌سازی شده تا ابعاد حفره‌های آنها بدست آید و همچنین ساختارهای اولیه مناسب برای شروع شبیه‌سازی ایجاد شود. مقدار متوسط طول پیوند کربن-کربن در صفحه گرافنی بدون نقص در حدود  $1/42$  نانگستروم است که در توافق با محاسبات ساختار الکترونی پیشین است [۴۰ و ۴۱]. این توافق تایید کننده دقت محاسبات نظریه تابعی چگالی انجام شده در این تحقیق است. جدول ۱ شامل ابعاد صفحات گرافنی و همچنین ابعاد حفره‌های آنها است. همچنین برای پیدا کردن توزیع بار روی صفحات گرافنی آنالیز جمعیت بیدر<sup>۳۴</sup> [۴۲] روی این صفحات انجام شده است. شکل ۱ توزیع بار روی صفحات گرافنی حفره‌دار را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رود صفحه گرافن بدون نقص توزیع بار یکنواختی دارد و بار جزئی اتم‌های کربن در آن صفر است. در صفحات حفره‌دار مثبت‌ترین و منفی‌ترین اتم‌ها به ترتیب اتم‌های هیدروژن و اتم‌های کربن متصل به هیدروژن هستند. جدول ۱ همچنین شامل میانگین بار جزئی اتم‌های هیدروژن و اتم‌های کربن متصل به هیدروژن در هر صفحه است. براساس این نتایج، افزودن هیدروژن باعث برهم خوردن الکترون‌خثایی صفحات حفره‌دار می‌شود، بخصوص در نزدیکی لبه حفره‌ها. با افزایش فاصله از لبه حفره‌ها توزیع بار به سرعت به سمت نوترال میل می‌کند به صورتی که سومین اتم کربن از لبه حفره در تمام صفحات تقریباً بار جزئی صفر دارد. توزیع بارهای جزئی تاثیر بسزایی روی کارایی غربالگری صفحات گرافنی دارد زیرا قطبش‌پذیری و ممان چهارقطبی دی‌اکسید کربن بیشتر از مولکول نیتروژن است. به همین دلیل مولکول‌های دی‌اکسید کربن می‌توانند تمایل بیشتری برای جذب روی سطوح باردار با استفاده از برهمکنش‌های واندروالسی داشته باشند. وانگ و همکارانش<sup>۳۵</sup> مطالعه‌ای براساس نظریه تابعی چگالی

<sup>۳۴</sup> Bader population analysis

<sup>۳۵</sup> Wang et al.

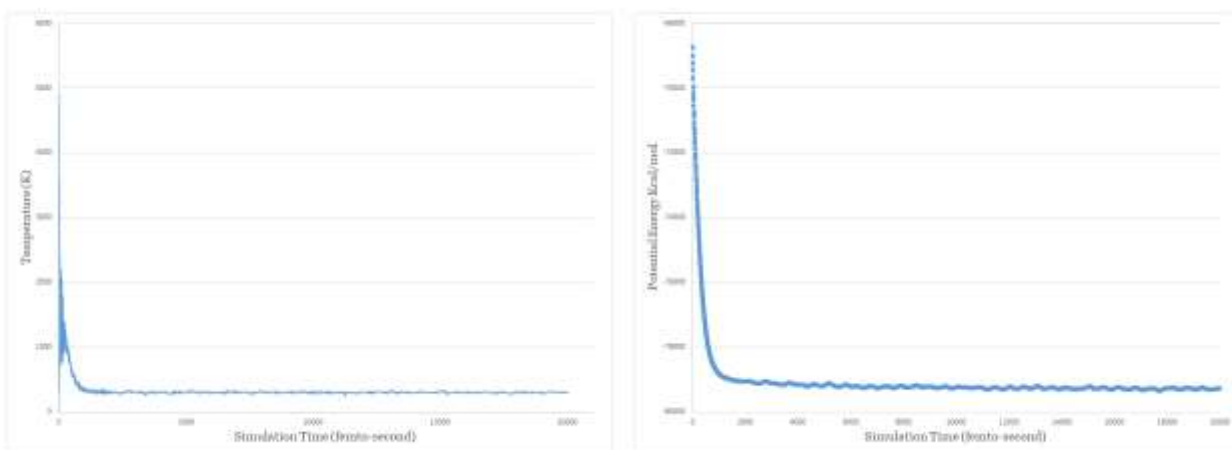


روی صفحات حفره دار اشباع شده با هیدروژن انجام داده اند [۲۸]. نتایج تحقیق آنها نشان می دهد که اتم های اکسیژن مولکول های  $\text{CO}_2$  بیشتر جذب اتم های هیدروژن لبه حفره ها می شوند که منجر به انرژی برهمکنش بیشتر و سد انتشار بزرگتر برای  $\text{CO}_2$  نسبت به  $\text{N}_2$  می شود. آنها همچنین دریافته اند که اگر اندازه حفره ها به اندازه کافی بزرگ باشد، مولکول های نیتروژن درحالی که بزرگتر از مولکول های دی اکسید کربن هستند، سریعتر از حفره عبور می کنند. این مشاهده تنها با اثر الکتروستاتیک بین مولکول های گازی و صفحات گرافنی حفره دار قابل توجیه است.

جدول ۱. طول و عرض سلول واحد صفحات کربنی و حفره های آنها به همراه میانگین بار جزئی هیدروژن های حفره و اتم های کربن متصل به هیدروژن در لبه حفره

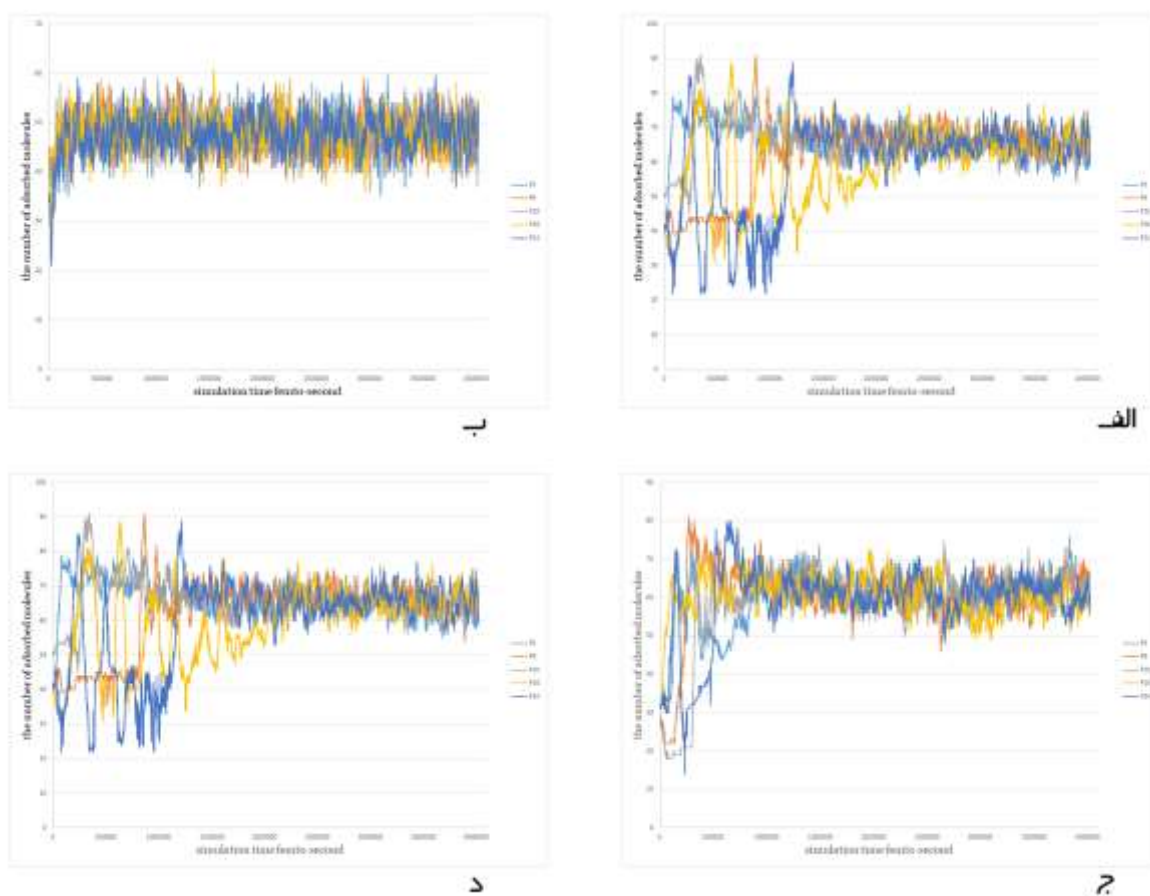
	perfect sheet	P6	P10	P16	P24
cell length	21.35	21.31	21.29	21.28	21.28
cell width	17.19	17.19	17.19	17.17	17.18
pore length	0.00	3.59	5.57	7.85	7.93
pore width	0.00	3.59	3.58	5.46	7.80
Average Hydrogen partial charge	0.000	0.095	0.098	0.099	0.101
Average Carbons partial charge	0.000	-0.171	-0.174	-0.174	-0.176

برای بررسی جذب مولکول های گازی روی صفحات گرافنی ۱۵ شبیه سازی دینامیک مولکولی برای صفحات مختلف در محیط های گازی متفاوت در مجموعه کنونیکال انجام شده است. بعد از انجام هر شبیه سازی ابتدا نمودار دمایی شبیه سازی بررسی شده تا از وجود تعادل گرمایی در شبیه سازی اطمینان حاصل شود. شکل ۳ نمودار دمایی ۲۰ پیکوثانیه ابتدایی شبیه سازی صفحه P10 را در محیط گازی ۵۰/۵۰ دی اکسید کربن - نیتروژن نشان می دهد. همانطور که در شکل مشخص است سیستم مورد نظر در ۳ پیکوثانیه ابتدایی به سرعت به تعادل گرمایی می رسد و پس از آن در محدوده ۳۰۰ کلوین در تعادل است. نمودار دمایی سایر شبیه سازی ها کاملاً مشابه شکل ۳ است و بنابراین تنها به یک نمودار اکتفا شده است.



شکل ۳. نمودار انرژی پتانسیل سیستم (راست) و دمای سیستم (چپ) در طی زمان شبیه سازی. کل زمان شبیه سازی ۴ نانو ثانیه است که برای نمایش بهتر تنها ۲ پیکوثانیه اول نمایش داده شده. نمودارها در مابقی زمان شبیه سازی به همین شکل ادامه پیدا می کند.

مهمترین دستاورد شبیه‌سازی‌های انجام شده بررسی میزان جذب گازهای مورد تحقیق روی صفحات کربنی است. شکل ۴ نمودارهای جذب نیتروژن و دی‌اکسیدکربن روی صفحات گرافنی در محیط‌های گازی مختلف را نمایش می‌دهد. اولین نتیجه مشهود در این نمودارها رسیدن به تعادل در جذب مولکول‌های گازی است. تمامی نمودارها پس از گذشت زمان حداکثر ۲ نانوثانیه به تعادل می‌رسند. این تعادل حاکی از اشباع شدن صفحات گرافنی با مولکول‌های گازی پس از طی این زمان است. از نظر سرعت متعادل شدن مولکول‌های نیتروژن پیش از مولکول‌های دی‌اکسید کربن به تعادل می‌رسند. به خصوص شبیه‌سازی‌های دارای محیط گازی نیتروژن خالص که قبل از ۲۵۰ پیکوثانیه متعادل می‌شود (شکل ۴ ب). در نقطه مقابل نمودار مربوط به شبیه‌سازی در دی‌اکسید کربن خالص کندترین زمان تعادل جذب را دارد (شکل ۴ الف) و به صورت کلی هرچه درصد مولکول‌های دی‌اکسید کربن محیط بیشتر باشد سیستم دیرتر به تعادل جذب می‌رسد. دیرتر رسیدن به تعادل در این مطالعه می‌تواند نتیجه پیچیده‌تر بودن برهمکنش بین مولکول‌های دی‌اکسید کربن و صفحات کربنی باشد. از طرفی چون برهمکنش بین دی‌اکسید کربن و صفحات کربنی قوی‌تر و توانایی جذب بیشتر است، به تعداد بیشتری مولکول برای اشباع شدن صفحات نیاز است و متصل شدن تعداد بیشتری مولکول به زمان بیشتری نیاز دارد. همچنین اضافه‌شدن اتم‌های هیدروژن به صفحات باعث پیچیده‌تر شدن برهمکنش آنها با مولکول‌های دی‌اکسید کربن شده است به همین دلیل شبیه‌سازی‌های صفحه گرافنی بدون حفره زودتر از سایر نمودارها به تعادل جذب رسیده است (شکل ۴ ج).



شکل ۴. تعداد مولکول‌های جذب شده در زمان شبیه‌سازی برای پنج صفحات گرافنی مورد مطالعه. (الف) جذب دی‌اکسید کربن در محیط گازی دی‌اکسید کربن خالص، (ب) جذب نیتروژن در محیط گازی نیتروژن خالص، (ج) جذب دی‌اکسید کربن در محیط گازی مخلوط، (د) جذب نیتروژن در محیط گازی مخلوط

مقایسه نمودار صفحات کربنی مختلف نشان می‌دهد که بعد از رسیدن به تعادل تفاوت چندانی بین الگو و میزان جذب صفحات مختلف وجود ندارد. همچنین جدول ۲ میانگین تعداد مولکول‌های جذب شده روی صفحات گرافنی، بعد از رسیدن به تعادل (۲ نانوثانیه به بعد)، در محیط‌های گازی مختلف را فهرست کرده‌است. در این جدول مشهود است که هیچ تفاوت معنی‌داری بین میانگین جذب روی صفحات مختلف حتی بین صفحه گرافن بدون حفره و صفحات حفره‌دار وجود ندارد. این نتیجه برای ما تا حدودی دور از انتظار بود، زیرا افزودن اتم‌های هیدروژن به دیواره باعث بهم‌خوردن الکترون‌خثایی صفحات گرافنی و افزایش قدرت جذب دی‌اکسید کربن خواهد شد. با این حال ظاهراً نقش مساحت سطوح در میزان جذب بسیار مهم‌تر است و چون تمام سطوح مساحت سطح یکسانی دارند تفاوتی در میزان جذب وجود ندارد. به بیانی دیگر می‌توان اینچنین نتیجه گرفت که هر چند صفحات گرافنی حفره‌دار تمایل بیشتری برای جذب دی‌اکسید کربن دارند ولی در نهایت تمام سایت‌های جذب در تمام صفحات پر خواهد شد و درصد جذب سطوح حفره‌دار با گرافن بدون نقص با همان مساحت سطح یکسان است. از طرفی جذب دی‌اکسید کربن نسبت به نیتروژن در تمام شبیه‌سازی‌ها بیشتر است. به طور متوسط (میانگین تمام صفحات)  $65/41$  مولکول

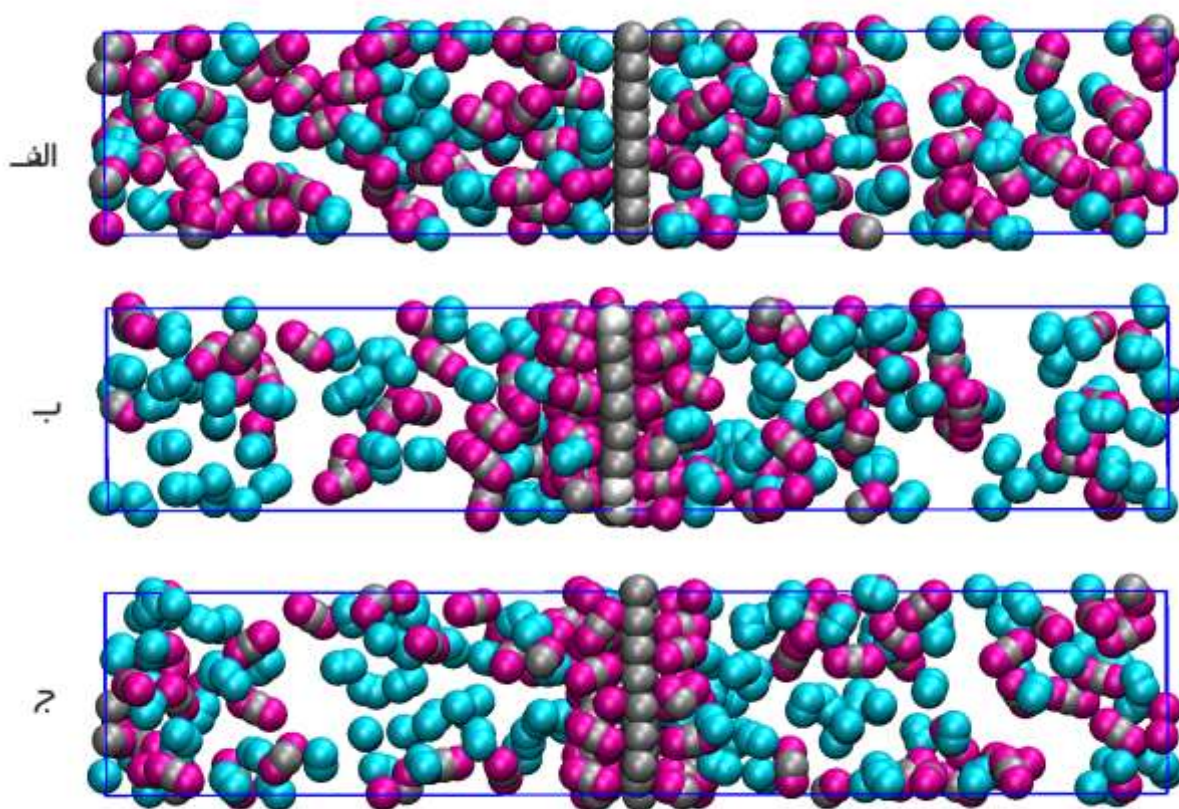
دی‌اکسیدکربن در برابر ۴۷/۹۰ مولکول نیتروژن در محیط گازی خالص جذب شده است. در نتیجه جذب دی‌اکسید کربن خالص ۳۶/۵ درصد بیشتر از نیتروژن خالص است. اختلاف درصد جذب در محیط مخلوط گازی حتی بیشتر و برابر با ۷۰ درصد است. باتوجه به اختلاف بالای درصد جذب در مخلوط گازی می‌توان نتیجه گرفت که صفحات گرافنی حفره‌دار اشباع شده با هیدروژن قابلیت جداسازی گاز دی‌اکسید کربن از گاز نیتروژن از روش جذب را نیز دارند (علاوه بر جداسازی از روش عبور). با این حال اختلاف جذب دو مولکول گازی ارتباط چندانی با اندازه حفره ندارد و حتی صفحه گرافنی بدون حفره توانایی مشابهی برای جذب و جداسازی مولکول‌های گازی دارد. شکل ۵ جعبه شبیه‌سازی صفحه گرافنی P10 در مخلوط گازی را در شروع، میانه و پایان شبیه‌سازی نمایش می‌دهد. در این شکل مشخص است که مولکول‌های دی‌اکسید کربن تمایل بیشتری به صفحه گرافنی دارند و در میانه و انتهای شبیه‌سازی تعداد آنها در اطراف صفحه گرافنی بسیار بیشتر از مولکول‌های نیتروژن است. برای سایر شبیه‌سازی‌های صورت گرفته در مخلوط‌های گازی شکل‌های مشابهی وجود دارد که به‌جهت اختصار آورده نشده است.

جدول ۲. متوسط تعداد مولکول‌های جذب شده روی صفحات کربنی پس از رسیدن سیستم به تعادل

	perfect sheet	P6	P10	P16	P24	average
N <sub>2</sub> pure	48.39	47.83	47.92	47.45	47.92	47.90
N <sub>2</sub> mixed	36.31	35.46	36.03	35.73	36.06	35.92
CO <sub>2</sub> pure	64.83	66.31	65.24	65.37	65.31	65.41
CO <sub>2</sub> mixed	62.01	61.38	61.23	59.49	61.17	61.05

همچنین در جدول ۲ مشهود است که در محیط گازی ناخالص جذب نیتروژن کاهش بیشتری نسبت به دی‌اکسید کربن در این محیط دارد. میانگین کاهش جذب نیتروژن در محیط ناخالص ۲۵ درصد است درحالی که جذب دی‌اکسید کربن تنها ۶/۷ درصد کاهش پیدا می‌کند. همانطور که قبلاً گفته شد، دی‌اکسید کربن ممان چهارقطبی و همچنین قطبش‌پذیری بیشتری نسبت به نیتروژن دارد. این ویژه‌گی‌ها باعث می‌شود که این مولکول برهمکنش الکترواستاتیک و واندروالسی قوی‌تری با صفحات کربنی داشته باشد و در نتیجه بیشتر جذب دیواره گرافنی شود. این اختلاف جذب بخصوص در محیط مخلوط گازی نمایان می‌شود زیرا رقابت بین مولکول‌های دو گاز باعث جذب بیشتر دی‌اکسید کربن با انرژی برهمکنش بیشتر می‌شود. به عبارت دیگر،

مولکول‌های دی‌اکسید کربن با اشغال سایت‌های جذب روی صفحات باعث کاهش جذب نیتروژن در مخلوط‌های گازی می‌شوند.



شکل ۵. شروع (الف)، میانه (ب) و پایان (ج) شبیه‌سازی در شبیه‌سازی صفحه P10 در مخلوط گازی

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق ساختار الکترونی چهار صفحه گرافنی حفره‌دار اشباع شده با هیدروژن به همراه صفحه گرافنی بدون حفره با ابعاد مشابه، با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. ابعاد صفحات گرافنی و طول و عرض حفره آنها در بخش نتایج موجود است (جدول ۱).

توزیع بار در صفحات با استفاده از نظریه بیدر محاسبه و رسم شده است (شکل ۱). توزیع بار صفحات گرافنی حفره‌دار نشان می‌دهد که افزودن هیدروژن باعث به هم خوردن الکترون‌خنتایی صفحات می‌شود به طوری که اتم‌های هیدروژن دارای بار جزئی مثبت و اتم‌های کربن متصل به هیدروژن دارای بار جزئی منفی هستند. با این حال توزیع بار با دور شدن از لبه حفره‌ها به سرعت به سمت صفر میل می‌کند به طوری که سومین اتم کربن از لبه حفره در تمامی صفحات تقریباً خنثی است.

جذب گازهای دی‌اکسید کربن و نیتروژن روی صفحات گرافنی حفره‌دار اشباع شده با هیدروژن در محیط‌های گازی مختلف (دی‌اکسید کربن خالص، نیتروژن خالص و ترکیب ۵۰/۵۰ مولی هر دو گاز) با استفاده از دینامیک مولکولی واکنشی شبیه‌سازی و تعداد مولکول‌های جذب شده روی صفحات در هر گام شبیه‌سازی شمرده و نمودار شده است.

نتایج این قسمت نشان می‌دهد که به صورت کلی فرایند جذب مولکول‌های دی‌اکسید کربن دیرتر به تعادل می‌رسد که می‌تواند نتیجه پیچیده‌تر بودن برهمکنش‌های آن با سطح و تعداد بیشتر مولکول‌های جذب شده باشد.

اندازه و شکل حفره‌های اشباع شده تاثیر معنی‌داری در تعداد مولکول‌های جذب شده روی سطوح ندارد و پس از رسیدن سیستم‌ها به تعادل نمودار جذب تمام صفحات مشابه یکدیگر و مانند صفحه گرافن بدون حفره است (شکل ۴).

در تمامی شبیه‌سازی‌ها میزان جذب دی‌اکسید کربن بیشتر از نیتروژن است. جذب CO<sub>2</sub> خالص به طور میانگین ۳۶/۵ درصد بیشتر از N<sub>2</sub> خالص است و در محیط گازی ناخالص (محلول گازی ۵۰/۵۰ مولی دی‌اکسید کربن و نیتروژن) اختلاف جذب به ۷۰ درصد می‌رسد. میانگین نرخ کاهش جذب برای مولکول‌های نیتروژن ۲۵ درصد و برای مولکول‌های دی‌اکسید کربن تنها ۶/۷ درصد است. افزایش اختلاف جذب در محیط گازی ناخالص را می‌توان به پرشدن سایت‌های جذب توسط مولکول‌های CO<sub>2</sub> که برهمکنش قوی‌تری با صفحات گرافنی دارند و در نتیجه نبود فضای مناسب برای جذب مولکول‌های N<sub>2</sub> نسبت داد. همچنین بیشتر بودن قدرت جذب مولکول‌های CO<sub>2</sub> می‌تواند نتیجه بیشتر بودن ممان چهار قطبی و قطبش‌پذیری بیشتر آنها نسبت به N<sub>2</sub> باشد.

## ۵- مراجع

- [1] J. Park, H. Kim, S. S. Han and Y. Jung, *J. Phys. Chem. C* **3** (2012) 826.
- [2] M. Tong, Q. Yang, Y. Xiao and C. Zhong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 15189.
- [3] T. Wu, Q. Xue, C. Ling, M. Shan, Z. Liu, Y. Tao and X. Li, *J. Phys. Chem. C* **18** (2014) 7369.
- [4] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **83** (2005) 49.
- [5] D. Jiang, V. R. Cooper and S. Dai, *Nano Lett.* **9** (2009) 4019.
- [6] Y. Tao, Q. Xue, Z. Liu, M. Shan, C. Ling, T. Wu and X. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 8048.
- [7] S. T. Oyama, D. Lee, P. Hacarlioglu and R. F. Saraf, *J. Membr. Sci.* **244** (2004) 45.
- [8] H. Li, Z. Song, X. Zhang, Y. Huang, S. Li, Y. Mao, H. J. Ploehn, Y. Bao and M. Yu, *Science* **342** (2013) 95.
- [9] Y. Wall, G. Braun, N. Kaltenborn, I. Voigt and G. Brunner, *Chem. Eng. Technol.* **35** (2012) 508.
- [10] L. Meng, X. Zou, S. Guo, H. Ma, Y. Zhao and G. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 15561.
- [11] A. Geim, K. Novoselov, *Nature Mater.* **6** (2007) 183.
- [12] N. M. R. Peres and R. M. Ribeiro, *New J. Phys.* **11** (2009) 095002.



- [13] Z. Yang, Y. Sun, L. B. Alemany, T. N. Narayanan and W. E. Billups, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 18689.
- [14] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead and P. L. McEuen, *Nano Lett.* **8** (2008) 2458.
- [15] K. Nieszporek and M. Drach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 1018.
- [16] S. P. Koenig, L. Wang, J. Pellegrino and J. S. Bunch, *Nat. Nanotechnol.* **7** (2012) 728.
- [17] M. S. Boutilier, C. Sun, S. C. O'Hern, H. Au, N. G. Hadjiconstantinou and R. Karnik, *ACS Nano*, **8** (2014) 841.
- [18] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Groning, P. Groning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Mullen and R. Fasel, *Chem. Commun.* **45** (2009) 6919.
- [19] H. Liu, S. Dai and D.-E. Jiang, *Nanoscale*, **5** (2013) 9984.
- [20] M. D. Fischbein and M. Drndic, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 113107.
- [21] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, A. Tolvanen, K. Nordlund and J. Keinonen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **81** (2010) 153401.
- [22] H. Liu, Z. Chen, S. Dai and D.-E. Jiang, *J. Solid State Chem.* **2** (2015) 224.
- [23] C. Sun, M. S. Boutilier, H. Au, P. Poesio, B. Bai, R. Karnik and N. G. Hadjiconstantinou, *Langmuir*, **30** (2014) 675.
- [24] M. Shan, Q. Xue, N. Jing, C. Ling, T. Zhang, Z. Yan and J. Zheng, *Nanoscale*, **4** (2012) 5477.
- [25] A. W. Hauser and P. Schwerdtfeger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 13292.
- [26] J. Schrier, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4** (2012) 3745.
- [27] R. Lu, Z. Meng, D. Rao, Y. Wang, Q. Shi, Y. Zhang, E. Kan, C. Xiao and K. Deng, *Nanoscale*, **6** (2014) 9960.
- [28] Y. Wang, Q. Yang, J. Li, J. Yang and C. Zhong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 8352.
- [29] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 558.
- [30] M. Hacene, A. Anciaux-Sedrakian, X. Rozanska, D. Klahr, T. Guignon and P. Fleurat-Lessard, *J. Comput. Chem.* **33** (2012) 2581.
- [31] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- [32] D. N. Theodorou and U. W. Suter, *Macromolecules* **19** (1986) 139.
- [33] S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117** (1995) 1.
- [34] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3684.
- [35] D. J. Evans and B. L. Holian, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 4069.
- [36] A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 9396.
- [37] K. Chenoweth, A.C.T. van Duin, and W.A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 1040.
- [38] ReaxFF 2020, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>

- [39] M. Kowalik, C. Ashraf, B. Damirchi, D. Akbarian, S. Rajabpour, and A. C. T. van Duin, *J. Phys. Chem. B* **123** (2019) 5357.
- [40] J. Schrier, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 4451.
- [41] P. V. Avramov, S. Sakai, S. Entani, Y. Matsumoto and H. Naramoto, *Chem. Phys. Lett.* **508** (2011) 86.
- [42] R. W. F. Bader, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 9.

ACCEPTED MANUSCRIPT