



## การเติมแต่งโลหะบนแกรฟีนเพื่อเป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน Metal decorations on graphene as a hydrogen storage material

ศุภกฤต วงษ์ประการ<sup>1</sup>, เอกพรธม สวัสดิ์ชิตัง<sup>2,3</sup>, และ พรจักร ศรีพัชรารวูธ<sup>2,3\*</sup>

*Suphagrid Wongprakarn<sup>1</sup>, Ekaphan Swatsitang<sup>2,3</sup>, and Pornjuk Srepusharawoof<sup>2,3\*</sup>*

<sup>1</sup>หลักสูตรวิศวกรรมและนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

<sup>2</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

<sup>3</sup>ศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

\*Correspondent author: [spornj@kku.ac.th](mailto:spornj@kku.ac.th)

### บทคัดย่อ

ได้คำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะได้แก่ Li, Be, B, Na, Al, Mg และ Ca ที่ยึดเกาะบน แกรฟีน และพลังงานดูดซับระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนและโลหะเหล่านี้โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น ผลการคำนวณพบว่า Li, Be, Na, Al และ Ca ยึดเกาะกับผิวแกรฟีนด้วยพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 3.49–3.87 eV ซึ่งค่าดังกล่าวสูงเพียงพอที่จะทำให้โลหะเหล่านี้เกาะติดกับแกรฟีนที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังได้คำนวณพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนเมื่อโมเลกุลไฮโดรเจนเกาะอยู่บนโลหะชนิดต่างๆ และพบว่า โลหะ Li จะให้ค่าพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนสูงที่สุดคือ 0.136 eV เทียบกับโลหะชนิดอื่นๆ ซึ่งแสดงว่า Li คือโลหะที่ดีที่สุดสำหรับให้โมเลกุลของไฮโดรเจนยึดเกาะ

### Abstract

Metal binding energies of various metals such as Li, Be, B, Na, Al, Mg and Ca trapped on graphene and hydrogen adsorption energies corresponding to these metals are calculated by using the density functional theory. Our results reveal that Li, Be, Na, Al and Ca are trapped on the graphene with metal binding energies of about 3.49–3.87 eV. These binding energies are high enough to hold these metals on graphene at room temperature. Moreover, we also calculated the hydrogen adsorption energy when a hydrogen molecule is adsorbed on these considered metals and found that Li gives the highest hydrogen physisorption energy compared to all considered metals, namely about 0.136 eV. Consequently, Li is regarded as the best choice for adsorbing hydrogen molecule.

**คำสำคัญ:** การเติมแต่งโลหะ พลังงานดูดซับของไฮโดรเจน วัสดุกักเก็บไฮโดรเจน

**Keywords:** metal decoration, hydrogen adsorption energy, hydrogen storage material

## 1. บทนำ

เนื่องจากปัญหาวิกฤตของพลังงานในปัจจุบัน พลังงานทดแทนจึงเข้ามามีบทบาทสำคัญเพื่อที่จะช่วยบรรเทาสภาพขาดแคลนพลังงานที่จะเกิดขึ้นในอนาคตอันใกล้นี้ โดยพลังงานทดแทนจากไฮโดรเจนถือว่าเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจเพราะว่าโลกของเรามีน้ำเป็นองค์ประกอบถึง 2 ใน 3 ส่วน และไฮโดรเจนส่วนใหญ่จะอยู่ในโมเลกุลของน้ำ โดยวิธีผลิตพลังงานซึ่งใช้ไฮโดรเจนเป็นพาหะในการนำพลังงาน ประกอบด้วยส่วนสำคัญสามส่วน คือ การสร้างไฮโดรเจน (hydrogen production) การเก็บไฮโดรเจน (hydrogen storage) และการนำไปใช้ในรูปของเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) แต่ปัญหาหลักในการนำพลังงานจากไฮโดรเจนไปใช้คือขาดตัวกลางสำหรับกักเก็บที่มีประสิทธิภาพ โดยในปัจจุบัน ไฮโดรเจนสามารถกักเก็บได้สามวิธี คือ การกักเก็บไฮโดรเจนในรูปก๊าซของเหลวในภาชนะกักเก็บ และการกักเก็บไฮโดรเจนในของแข็ง โดยข้อเสียของสองวิธีแรกก็คือขนาดของปริมาตรภาชนะกักเก็บที่ค่อนข้างใหญ่ ต้นทุนที่สูงและด้านความปลอดภัยเนื่องจากไฮโดรเจนสามารถติดไฟได้ ส่งผลให้เกิดการระเบิดได้ง่าย ดังนั้นวิธีการกักเก็บไฮโดรเจนในของแข็งจึงเป็นอีกหนึ่งวิธีที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง นั่นก็เพราะว่าในโลกมีสารประกอบจำพวกไฮไดรด์จำนวนมากในธรรมชาติที่จะสามารถใช้เป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน วัสดุสำหรับกักเก็บไฮโดรเจนในของแข็งโดยทั่วไปแบ่งเป็นสองชนิดคือ วัสดุดูดซับเชิงกายภาพ และวัสดุดูดซับเชิงเคมี แต่เนื่องจากวัสดุดูดซับเชิงเคมีนั้นมีปัญหาในการปลดปล่อยไฮโดรเจนออกจากวัสดุที่อุณหภูมิห้อง เพราะที่อุณหภูมิดังกล่าวอะตอมของไฮโดรเจนถูกยึดกับวัสดุดูดซับด้วยพันธะเคมีส่งผลให้พลังงานยึดเหนี่ยวของไฮโดรเจนในกรณีนี้มีค่าสูง ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะดึงไฮโดรเจนออกมาจากวัสดุประเภทนี้ ส่วนในวัสดุดูดซับเชิงกายภาพ ซึ่งได้แก่วัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง (high surface area materials) โดยข้อดีของวัสดุดูดซับประเภทนี้ก็คือ มีปริมาณของบริเวณยึดเกาะไฮโดรเจนเป็นจำนวนมากทำให้กักเก็บไฮโดรเจนได้มาก แต่ปัญหาหลักของวัสดุประเภทนี้ก็คือโมเลกุลของไฮโดรเจนเกาะ

อยู่บนผิววัสดุกักเก็บด้วยแรงอย่างอ่อน ส่งผลให้โมเลกุลของไฮโดรเจนจำนวนมากหลุดออกจากวัสดุกักเก็บในช่วงอุณหภูมิห้องได้ง่าย ดังนั้นเพื่อที่จะปรับปรุงวัสดุดังกล่าวให้มีความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนได้ดียิ่งขึ้น จึงต้องทำให้พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรเจนและวัสดุกักเก็บมีค่ามากขึ้น ซึ่งจากงานวิจัยของ Lochan และ Head-Gordon(1) พบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรเจนและวัสดุที่เหมาะสมควรมีค่าประมาณ 416.66 meV

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้แกรไฟีน เป็นวัสดุสำหรับกักเก็บไฮโดรเจนเพราะวัสดุดังกล่าวมีจำนวนมาก โดยจากงานวิจัยของ Henwood และ Carey (2) พบว่า พลังงานดูดซับของไฮโดรเจนมีค่าประมาณ 22-23 meV ซึ่งอันตรกิริยาระหว่างแกรไฟีนและโมเลกุลของไฮโดรเจนนั้นมีค่าค่อนข้างต่ำดังนั้นจึงจำเป็นต้องเพิ่มพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนและวัสดุกักเก็บซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธี Exposed metal site (3,4) Catenation (5) Spillovers (6) และ การเติมแต่งโลหะที่ดึงดูดไฮโดรเจน(decorated hydrogen attracting metals) โดยวิธีการเติมแต่งโลหะที่ดึงดูดไฮโดรเจน เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับความสะดวกเพราะเมื่อก๊าซไฮโดรเจนมาเกาะบนโลหะเหล่านี้ส่งผลให้พลังงานยึดเหนี่ยวของไฮโดรเจนมีค่าสูงขึ้นโดยที่โมเลกุลของไฮโดรเจนจะไม่เกาะกับพื้นผิวของวัสดุด้วยแรงวานเดอร์วาลส์ แต่จะเกาะติดด้วยแรงทางไฟฟ้า (electrostatic force) ทั้งนี้เนื่องจากว่าเมื่อโลหะเหล่านี้ไปเกาะติดบนพื้นผิวของวัสดุจะมีการถ่ายเทประจุ (charge transfer) จากโลหะไปยังวัสดุกักเก็บส่งผลให้โลหะมีสภาพเป็นไอออนบวก เช่น  $Li^+$  หรือ  $Na^+$  เป็นต้น เมื่อไฮโดรเจนมาเกาะกับโลหะที่มีประจุเหล่านี้จึงเกิดแรงไฟฟ้า ส่งผลให้พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของไฮโดรเจนและวัสดุมีค่าเพิ่มขึ้น โดยโลหะที่เติมลงไปเพื่อให้โมเลกุลไฮโดรเจนมาเกาะได้แก่ ลิเทียม (7,8), โบรอน (9), โซเดียม (10), แคลเซียม (11,12) และ เหล็ก (13)

สำหรับงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้โลหะ 7 ชนิด ได้แก่ ลิเทียม (Li) เบริลเลียม (Be) โบรอน (B) โซเดียม (Na) อลูมิเนียม (Al) แมกนีเซียม (Mg) และ แคลเซียม

(Ca) เติมลงบนผิวแกรฟีนเพื่อให้โมเลกุลของไฮโดรเจนมาเกาะ สำหรับรายงานวิจัยฉบับนี้ ประกอบด้วย 4 ส่วน คือ บทนำ วิธีคำนวณ ผลการคำนวณและการวิเคราะห์ผลการคำนวณ และสรุปผลการคำนวณ

## 2. วิธีการคำนวณ

โดยทั่วไปทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (density functional theory, DFT) ซึ่งอยู่ในโปรแกรม Quantum ESPRESSO (14) ได้ถูกใช้ในการคำนวณปริมาณต่างๆทางฟิสิกส์อย่างแพร่หลาย เช่น พลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะ และ พลังงานดูดซับของไฮโดรเจน ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยเลือกใช้การประมาณค่าแบบเกรเดียนต์ทั่วไป (generalized gradient approximation หรือ GGA) แบบ Perdew Burke Ernzerhof (PBE) (15) โดยที่วาเลนซ์อิเล็กตรอนที่ผู้วิจัยเลือกใช้ คือ 1s สำหรับ H, 2s สำหรับ Li และ Be, 2s และ 2p สำหรับ B และ C, 2s, 2p และ 3s สำหรับ Na และ Mg, 3s และ 3p สำหรับ Al และ 3p และ 4s สำหรับ Ca นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้ทำการทดสอบผลของพลังงานคัตออฟ และความละเอียดในปริภูมิแลตทิซส่วนกลับ (k-point sampling) ต่อการลู่เข้าของพลังงานรวม โดยพบว่าพลังงานคัตออฟที่ทำให้พลังงานรวมลู่เข้ามีค่าเท่ากับ 30 Rydberg ส่วนความละเอียดของปริภูมิแลตทิซส่วนกลับ (k-points) ผู้วิจัยได้เลือกวิธีแบบ Monkhorst-Pack (16) โดยพบว่าความละเอียดในปริภูมิแลตทิซส่วนกลับแบบ 3x3x1 คือค่าที่เหมาะสมที่ทำให้พลังงานรวมของระบบลู่เข้า

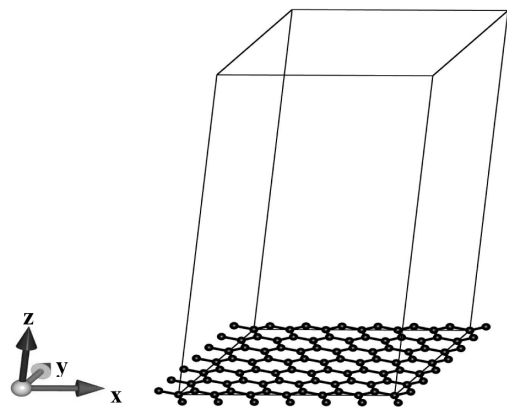
## 3. ผลการคำนวณและการวิเคราะห์ผลการคำนวณ

ในส่วนนี้ผู้วิจัยแบ่งการอภิปรายผลการคำนวณออกเป็น 3 ส่วน คือ แบบจำลองของแกรฟีน การคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะ และการคำนวณพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนซึ่งมีรายละเอียดในหัวข้อที่ 3.1 – 3.3 ตามลำดับ

### 3.1 แบบจำลองของแกรฟีน

ในส่วนนี้ ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาคำการเติมแต่งโลหะชนิดต่างๆลงบนผิวแกรฟีนเพื่อให้โมเลกุลของไฮโดรเจนมาเกาะบนโลหะดังกล่าว สำหรับโครงสร้างแกรฟีนประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนเรียงตัวกันในลักษณะสองมิติ เป็นรูปตาข่ายคล้ายรังผึ้ง โดยพันธะระหว่าง C—C มีค่าเท่ากับ 1.44 Å และมุมระหว่างอะตอมของ C มีค่าเท่ากับ 120 องศา (17) ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยเลือกใช้จำนวนอะตอมคาร์บอนทั้งหมด 72 อะตอมเพื่อประกอบเป็นโครงสร้างแกรฟีนดังแสดงในรูปที่ 1

เมื่อทำการผ่อนคลายเชิงโครงสร้าง (structural optimization) ผู้วิจัยพบว่าระยะห่างระหว่างพันธะของ C มีค่าเท่ากับ 1.42 Å และมุมระหว่างพันธะของ C มีค่าเท่ากับ 120 องศา ซึ่งผลการคำนวณดังกล่าว สอดคล้องกับผลการทดลองของ Wang และคณะ (17)

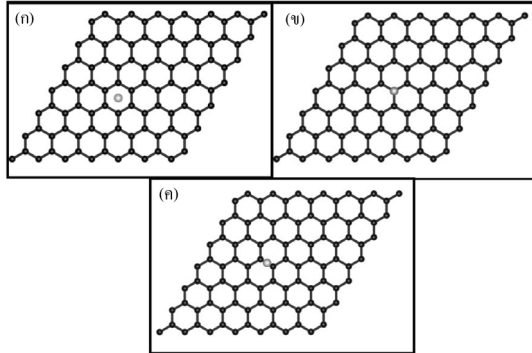


รูปที่ 1. โครงสร้างของแกรฟีนที่ใช้ในการคำนวณโดยที่อะตอมสีดำแทนอะตอมของคาร์บอนและกล่องสี่เหลี่ยมแทนยูนิตเซลล์ที่ใช้ในการคำนวณ

### 3.2 การคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะ

ในส่วนนี้ผู้วิจัยจะทำการเติมโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ Li, Be, B, Na, Al, Mg และ Ca ลงบนผิว แกรฟีน จากผลการคำนวณของ Arellano และ คณะ (18) พบว่าไฮโดรเจนสามารถเกาะอยู่บนผิวแกรฟีนใน 3 บริเวณ คือ top, bridge และ hollow sites ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ทำการเติมโลหะชนิดต่างๆลงบนผิวแกรฟีน โดยที่โลหะ

แต่ละชนิดสามารถเกาะอยู่บนผิวแกรฟีนได้ 3 บริเวณ ได้แก่บริเวณ top, bridge และ hollow sites ซึ่งตำแหน่งของแหล่งดูดซับทั้งสามสามารถแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2. ตำแหน่งของการยึดเกาะของโลหะเบาบนผิวแกรฟีนที่แหล่งดูดซับต่างๆ (ก) hollow (ข) top และ (ค) bridge ตามลำดับ

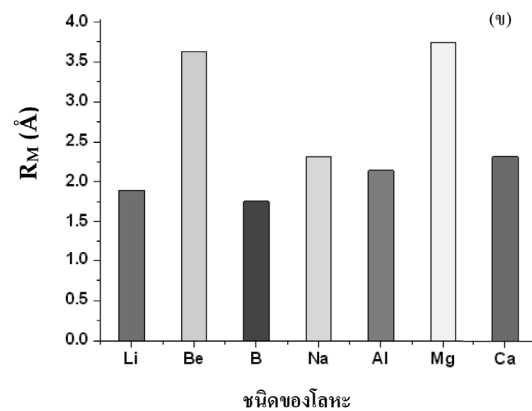
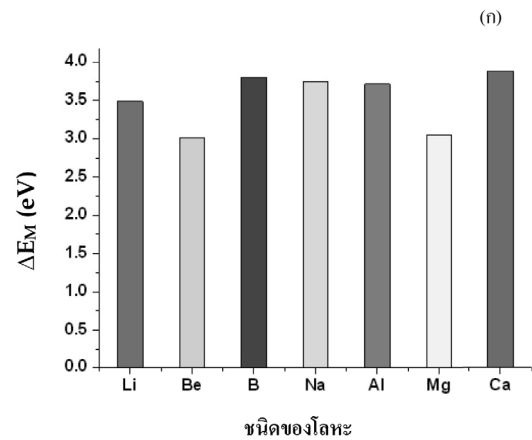
เพื่อที่จะทราบตำแหน่งที่เสถียรของโลหะชนิดต่างๆ ที่เติมลงบนผิวแกรฟีน ผู้วิจัยได้ทำการคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะ ( $\Delta E_M$ ) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\Delta E_M = E(\text{graphene}) + E(M) - E(\text{graphene}+M) \quad (1)$$

โดยที่  $E(\text{graphene})$ ,  $E(\text{graphene}+M)$  คือพลังงานรวมเมื่อไม่มีและมีโลหะเกาะที่ผิวแกรฟีนตามลำดับ ส่วน  $E(M)$  คือพลังงานรวมของโลหะ โดยมีเงื่อนไขว่าตำแหน่งของโลหะบนผิวแกรฟีนที่เสถียรนั้นจะต้องมีค่าพลังงานรวมต่ำสุด ซึ่งผลการคำนวณหาแหล่งดูดซับที่เสถียรของโลหะชนิดต่างๆสามารถแสดงในตารางที่ 1 นอกจากนี้ผลคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะชนิดต่างๆที่ตำแหน่งเสถียร และระยะห่างระหว่างโลหะเหล่านี้กับผิวแกรฟีนของโลหะชนิดต่างๆ ที่แหล่งดูดซับที่เสถียรดังแสดงรูปที่ 3

ตารางที่ 1 แหล่งดูดซับที่เสถียรของโลหะชนิดต่างๆที่เกาะอยู่บนผิวแกรฟีน

โลหะ	แหล่งดูดซับที่เสถียร
Li	hollow
Be	hollow
B	bridge
Na	hollow
Al	top
Mg	hollow
Ca	bridge

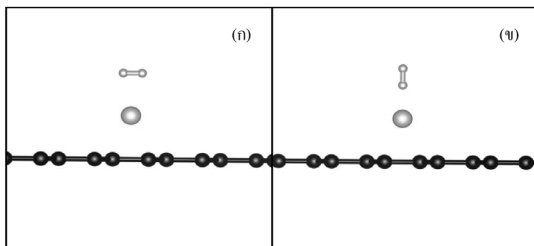


รูปที่ 3. (ก) ผลการคำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะเบาชนิดต่างๆบนแกรฟีน ( $\Delta E_M$ ) และ (ข) ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างโลหะเบาชนิดต่างๆและผิวแกรฟีน ( $R_M$ ) ณ แหล่งดูดซับที่เสถียร

จากรูปที่ 3 จะเห็นว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะชนิดต่างๆมีค่าอยู่ในช่วง 3.01 – 3.87 eV นอกจากนี้ระยะห่างจากโลหะชนิดต่างๆถึงผิวแกรฟีนมีค่าอยู่ในช่วง 1.75–3.74 Å จากผลการคำนวณพบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะ Li, B, Na, Al และ Ca มีค่าสูงมาก (ประมาณ 3.49–3.87 eV) ซึ่งค่าดังกล่าวสูงกว่าค่าพลังงานจลน์ของก๊าซที่อุณหภูมิห้อง แสดงว่า โลหะดังกล่าวจะไม่หลุดออกจากแหล่งดูดซับที่อุณหภูมิห้อง ส่งผลให้โลหะเหล่านี้มีศักยภาพที่จะใช้เป็นโลหะสำหรับเติมแต่งลงบนผิวแกรฟีนเพื่อให้ไฮโดรเจนมาเกาะบนโลหะทั้งห้าชนิดนี้ เมื่อพิจารณาระยะห่างระหว่างอะตอมของโลหะทั้งห้าชนิดนี้กับผิวแกรฟีน พบว่าระยะห่างดังกล่าวมีค่าอยู่ในช่วง 1.75 – 2.31 Å ซึ่งค่อนข้างใกล้กับผิวแกรฟีน ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างโลหะกับแกรฟีนมีค่ามาก กล่าวคือ พลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะมีค่าสูงนั่นเอง

**3.3 การคำนวณพลังงานดูดซับของไฮโดรเจน**

ในหัวข้อที่ผ่านมา ผู้วิจัยได้ศึกษาหาตำแหน่งที่เสถียรของโลหะชนิดต่างๆบนผิวแกรฟีน และในส่วนนี้ ผู้วิจัยจะเติมโมเลกุลของไฮโดรเจนลงบนโลหะชนิดต่างๆ ซึ่งอยู่ที่ตำแหน่งเสถียรในตารางที่ 1 โดยในงานวิจัยนี้ จะแยกพิจารณาการวางตัวของโมเลกุลไฮโดรเจน (hydrogen orientation) ออกเป็น 2 แบบ คือ โมเลกุลของไฮโดรเจนขนานกับระนาบแกรฟีน (รูปที่ 4ก) และ โมเลกุลของไฮโดรเจนตั้งฉากกับระนาบแกรฟีน (รูปที่ 4ข)



**รูปที่ 4.** การวางตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนบนโลหะชนิดต่างๆเมื่อกำหนดให้พันธะของไฮโดรเจน (ก) วางแบบขนานกับระนาบแกรฟีน และ (ข) วางแบบตั้งฉากกับระนาบแกรฟีน โดยบอลสีดำ สีเงิน และสีขาว คือ อะตอมของคาร์บอน โลหะ และไฮโดรเจนตามลำดับ

เพื่อให้ทราบว่าโมเลกุลของไฮโดรเจนชอบวางตัวแบบใดบนโลหะ ผู้วิจัยจึงได้ทำการเปรียบเทียบพลังงานรวมของการวางตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนทั้งสองแบบบนโลหะ โดยที่การวางตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนในแบบที่ชอบจะให้พลังงานรวมมีค่าต่ำที่สุดหรือก็คือพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนมีค่าต่ำที่สุด โดยที่พลังงานดูดซับของไฮโดรเจน ( $\Delta E_{H_2}$ ) สามารถคำนวณได้จากการ

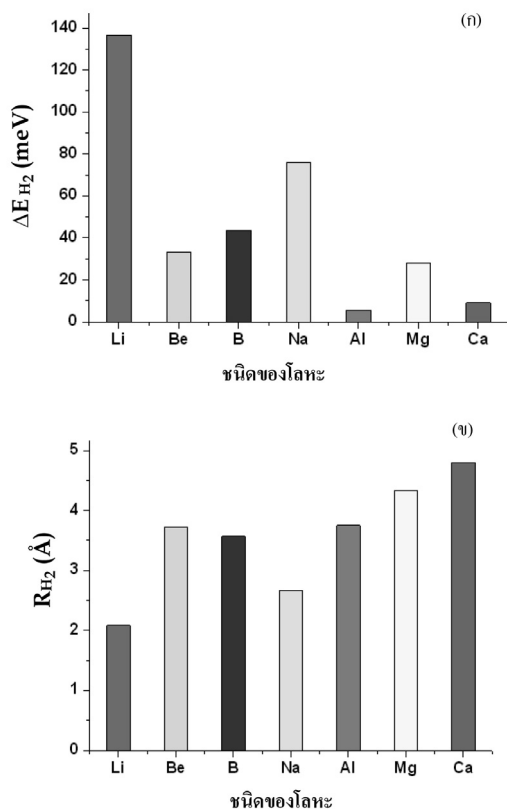
$$\Delta E_{H_2} = E(\text{graphene}+M)+E(H_2)-E(\text{graphene}+M:H_2) \quad (2)$$

เมื่อ  $E(\text{graphene}+M:H_2)$  คือ พลังงานรวมกรณีที่โมเลกุลไฮโดรเจนเกาะอยู่บนโลหะที่ยึดอยู่กับผิวแกรฟีน ส่วน  $E(H_2)$  คือพลังงานรวมของโมเลกุลไฮโดรเจนที่อยู่อย่างอิสระ โดยผลการคำนวณพบว่ารูปแบบการวางตัวของไฮโดรเจนที่เสถียรบนโลหะแต่ละชนิดดังแสดงในตารางที่ 2

**ตารางที่ 2.** รูปแบบการวางตัวของไฮโดรเจนที่ทำให้ระบบเสถียรของโลหะชนิดต่างๆโดยที่ “ขนาน” หมายถึงพันธะของโมเลกุลไฮโดรเจนขนานกับระนาบแกรฟีน (รูปที่ 4ก) และ “ตั้งฉาก” หมายถึงพันธะของโมเลกุลไฮโดรเจนตั้งฉากกับระนาบแกรฟีน (รูปที่ 4ข)

ชนิดโลหะ	การวางตัวของไฮโดรเจน
Li	ขนาน
Be	ตั้งฉาก
B	ตั้งฉาก
Na	ขนาน
Al	ตั้งฉาก
Mg	ขนาน
Ca	ขนาน

ส่วนพลังงานดูดซับที่สัมพันธ์กับการวางตัวของไฮโดรเจนในรูปแบบที่เสถียรแสดงในรูปที่ 5(ก) นอกจากนี้ระยะห่างจากจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลไฮโดรเจนและโลหะเบาแสดงในรูปที่ 5(ข)



รูปที่ 5. (ก) ผลการคำนวณพลังงานดูดซับของไฮโดรเจน ( $\Delta E_{H_2}$ ) และ (ข) ระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลไฮโดรเจนและโลหะเบา ( $R_{H_2}$ ) สำหรับรูปแบบที่เสถียรตามตารางที่ 2

จากรูปที่ 5(ก) จะเห็นได้ว่าพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนมีค่ามากที่สุดเมื่อโมเลกุลของไฮโดรเจนเกาะอยู่บน Li โดยมีค่าเท่ากับ 136.55 meV ตามด้วย Na ซึ่งมีพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนน้อยกว่า Li ประมาณ 2 เท่า ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการคำนวณของ Srepusharawoot และคณะ(10) และ Kolmann และ คณะ (19) ที่ให้ผลการคำนวณพลังงานดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจนมีค่าอยู่ระหว่าง 0.17 – 0.19 eV และ ระยะห่างจาก Li ถึงจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลไฮโดรเจนมีค่า 2.01-2.08 Å ในขณะที่ผลการคำนวณจากการวิจัยนี้พบว่า พลังงานดูดซับของไฮโดรเจนที่เกาะอยู่บน Li มีค่าเท่ากับ 0.14 eV และระยะห่างจาก Li ถึงจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลไฮโดรเจนมีค่าเท่ากับ 2.08 Å นอกจาก

นี้ผู้วิจัยยังพบว่าพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนที่เกาะอยู่บน Na มีค่าเท่ากับ 75.98 meV ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับผลการคำนวณของ Srepusharawoot และคณะ (10) ส่วนผลการคำนวณพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนในกรณีของ Be, B, Al, Mg และ Ca พบว่ามีค่าต่ำกว่า 40 meV เพื่อที่จะอธิบายว่าทำไม Li ถึงมีค่าพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนสูงที่สุด ผู้วิจัยได้ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโลหะ Li กับโมเลกุลไฮโดรเจน โดยการคำนวณหาประจุที่เหลืออยู่บน Li ด้วยวิธี Bader charge analysis (20) ผู้วิจัยพบว่า Li จะเสียอิเล็กตรอนให้กับแกรฟีนประมาณ 0.9e ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับการคำนวณของ Blomqvist และคณะ (8), Srepusharawoot และคณะ (10) และ Sun และคณะ (21) จากผลการคำนวณดังกล่าวแสดงว่าอันตรกิริยาระหว่าง Li กับ  $H_2$  ไม่ใช่อันตรกิริยาแบบวานเดอร์วาลส์ แต่เป็นอันตรกิริยาทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) นอกจากนี้รูปที่ 5(ข) แสดงให้เห็นว่าระยะห่างที่เสถียรระหว่าง Li และโมเลกุลไฮโดรเจน มีค่าใกล้เคียงที่สุดในบรรดาโลหะที่พิจารณานั้นคือ 2.08 Å ส่วนโลหะชนิดอื่นๆ ระยะห่างดังกล่าวจะมีค่ามากกว่า Li แสดงให้เห็นว่าอันตรกิริยาที่โมเลกุลของไฮโดรเจนกระทำกับโลหะจะต้องลดลงตามไปด้วย ท้ายที่สุดนี้ ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาว่าโลหะชนิดใดที่ให้พลังงานดูดซับของไฮโดรเจนมากที่สุดเพื่อที่จะใช้โลหะนี้เป็นตัวช่วยเพิ่มพลังงานดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจนในวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน ผลการวิจัยพบว่า Li เป็นโลหะที่ดีที่สุดสำหรับให้โมเลกุลของไฮโดรเจนยึดเกาะ ซึ่งดีกว่า Be, B, Na, Al, Mg และ Ca อย่างไรก็ตามค่าพลังงานดูดซับดังกล่าวไม่ได้มีค่าสูงเพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนยึดเกาะกับ Li ที่อุณหภูมิห้องได้ เพราะพลังงานดูดซับของไฮโดรเจนบน Li มีค่าต่ำกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรเจนและวัสดุที่เหมาะสมซึ่งก็คือ 416.66 meV ดังนั้นเพื่อที่จะสามารถทำการกักเก็บไฮโดรเจนบนแกรฟีน จึงจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่ต่ำมาก (ประมาณ 77 เคลวิน) ในการกักเก็บไฮโดรเจน ท้ายที่สุดนี้ผู้วิจัยหวังว่าผลงานวิจัยนี้จะสามารถที่จะทำให้ นักทฤษฎีหรือนักทดลองนำไปประยุกต์เพื่อหาวัสดุที่กักเก็บไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไป

## 4. สรุปผลการคำนวณ

งานวิจัยนี้ได้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นโดยใช้โปรแกรม Quantum ESPRESSO คำนวณพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะ 7 ชนิด ได้แก่ Li, Be, B, Na, Al, Mg, และ Ca ที่ติดอยู่บนผิวแกรไฟีน จากผลการคำนวณพบว่า Li, B, Na, Al และ Ca ยึดเกาะกับผิวของแกรไฟีนด้วยพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 3.49–3.87 eV ซึ่งผลดังกล่าวแสดงว่าโลหะเหล่านี้จะไม่หลุดออกจากผิวแกรไฟีนที่อุณหภูมิห้องเมื่อนำโมเลกุลของไฮโดรเจนไปวางลงบนโลหะชนิดต่างๆ ผู้วิจัยพบว่า พลังงานดูดซับของไฮโดรเจนที่เกาะอยู่บน Li มีค่าสูงที่สุด คือ 0.136 eV โดยที่อันตรกิริยาระหว่าง Li กับ H<sub>2</sub> นั้นเป็นแบบอันตรกิริยาทางไฟฟ้า นอกจากนี้ผลการคำนวณยังแสดงให้เห็นว่า Li คือโลหะที่ดีที่สุดสำหรับที่จะให้โมเลกุลของไฮโดรเจนไปเกาะ

## 5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่นที่ให้ทุนสนับสนุนการทำวิจัย

## 6. เอกสารอ้างอิง

- (1) Lochan RC, Head-Gordon M. Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: the role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions. *Phys Chem Chem Phys*. 2006;8: 1357-1370.
- (2) Henwood D, Carey JD. *Ab initio* investigation of molecular hydrogen physisorption on graphene and carbon nanotube. *Phys Rev B*. 2007;75:245413.
- (3) Dinca M, Long JR. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks with exposed metal sites. *Chem Int Ed*. 2008;47: 6766-6779.
- (4) Srepusharawoot P, Araujo CM, Blomqvist A, Scheicher RH, Ahuja R. A comparative investigation of H<sub>2</sub> adsorption strength in Cd- and Zn-based metal organic framework-5. *J Chem Phys*. 2008;129: 164104.
- (5) Rowsell JLC, Yaghi OM. Strategies for hydrogen storage in metal organic frameworks. *Angew Chem Int Ed*. 2005;44: 4670-4679.
- (6) Yang FH, Lachawice Jr AJ, Yang RT. Adsorption of spillover hydrogen atoms on single-wall carbon nanotubes. *J Phys Chem B*. 2006;110: 6236-6244.
- (7) Mavrandonakis A, Klontzas E, Tylianakis E, Froudakis GE. Enhancement of hydrogen adsorption in metal-organic framework by the incorporation of the sulfonate group and Li cations. A multiscale computational study. *J Am Chem Soc*. 2009;131: 13410-13414.
- (8) Blomqvist A, Araujo CM, Srepusharawoot P, Ahuja R. Li-decorated metal-organic framework 5: A route to achieving a suitable hydrogen storage medium. *Proc Natl Acad Sci. U.S.A.* 2007;104: 20173-20176.
- (9) Srinivasu K, Ghosh SK. Tuning the metal binding energy and hydrogen storage in Alkali metal decorated metal organic frameworks-5 through Boron doping: A theoretical investigation. *J Phys Chem*. 2011;115: 16984-16991.
- (10) Srepusharawoot P, Blomqvist A, Araujo CM, Scheicher RH, Ahuja R. Hydrogen binding in alkali-decorated iso-reticular metal organic framework-16 based on Zn, Mg, and Ca. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36: 555-562.
- (11) Li C, Li J, Wu F, Li SS, Xia JB, Wang LW. High capacity hydrogen storage in Ca decorated graphyne: A first principles study. *J Phys Chem C*. 2011;115: 23221-23225.
- (12) Lee H, Ihm J, Cohen ML, Louie SG. Calcium-

- decorated graphene-based nanostructures for hydrogen storage. *Nano Lett.* 2010;10: 793-798.
- (13) Cha MH, Nguyen MC, Lee YL, Im J, Ihm J. Iron-decorated, functionalized metal organic framework for high-capacity hydrogen storage: First-principles calculations. *J Phys Chem C.* 2010;114: 14276-14280.
- (14) Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys : Condens Matter.* 2009;21: 395502.
- (15) Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett.* 1996;77: 3865-3868.
- (16) Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B.* 1976;13: 5188.
- (17) Wang ZF, Li Q, Zheng H, Ren H, Su H, Shi QW and Chen J. Tuning the electronic structure of graphene nanoribbons through chemical edge modification: A theoretical study. *Phys Rev B.* 2007;75:113406.
- (18) Arellano JS, Molina LM, Rubio A, Alonso JA. Densityfunctional study of adsorption of molecular hydrogen on graphene layers *J Chem Phys.* 2000;112: 8114-8119.
- (19) Kolmann SJ, Chan B, Jordan M. Modeling the interaction of molecular hydrogen with Lithium-doped hydrogen storage materials. *Chem Phys Lett.* 2008;467: 126-130.
- (20) Henkelman G, Arnaldsson A, Jonsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput Mater Sci.* 2006;36: 354-360.
- (21) Sun Q, Jena P, Wang Q, Marquez M. First-principles study of hydrogen storage on  $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ . *J Am Chem Soc.* 2006;128: 9741-9745.