



بررسی عبور گاز هلیم از نانوگرافن‌های نقصدار عاملدار شده با اتم‌های هیدروژن و فلئور در حضور گاز طبیعی

سیده شبنم دریاباری^۱، جواد بهشتیان^{۲*}، سکینه منصوری^۱

۱- دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران

۲- دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

چکیده:

در این پژوهش، بهینه‌سازی گرافن نقصدار عاملدار شده با اتم‌های هیدروژن و فلئور انجام شد. برهم‌کنش و نفوذ اتم‌های گاز هلیم با چهار نانوگرافن‌های نقصدار عاملدار شده بهینه شده مورد بررسی قرار گرفت. سپس، از گرافن نقصدار مناسب به عنوان غشای انتخابی برای نفوذ گاز هلیم در حضور گازهای طبیعی حاوی ۰.۸۶٪ متان، ۰.۲٪ نیتروژن، ۰.۱۰٪ هیدروژن، ۰.۱٪ هلیم و ۰.۱٪ دی‌اکسید کربن استفاده شد. تمام محاسبات DFT با استفاده از برنامه گوسین ۰۹ انجام شده است. در نهایت، غلظت‌های ورودی و خروجی گازهای طبیعی به حفره برای تعیین مقدار هلیم تفکیک شده، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تجزیه و بررسی DFT با استفاده از (AIM) و (NBO) نشان داد که $C_{90}H_{34}$ دارای بالاترین احتمال عبور هلیم را در بین گازهای طبیعی است. براین اساس این مطالعه، پیشنهاد می‌شود که این نتیجه می‌تواند راهکار خوبی در استخراج هلیم از گاز طبیعی در چاه‌های نفت داشته باشد.

کلید واژگان: گرافن نقصدار، نفوذ، هلیم، عاملدار کردن، گاز طبیعی، نظریه تابعیت چگالی

*j.beheshtian@sru.ac.ir

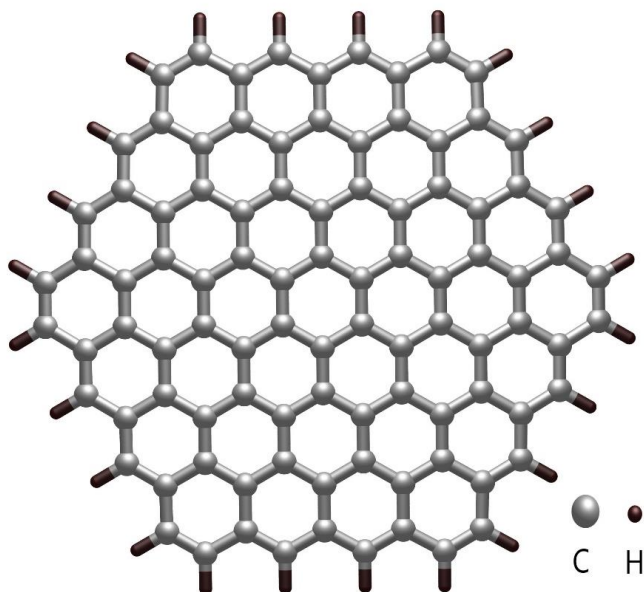
۱- مقدمه

جداسازی، داشتن اندازه منافذ قابل تنظیم، ساختار پایدار و نفوذپذیری کارآمد از ویژگی‌های ضروری برای جداکننده‌های مناسب است. گرافن، به عنوان یکی از جداکننده‌های متخلخل برای جداسازی گازها استفاده می‌شود. در مطالعات اخیر، در مورد گازهای گلخانه‌ای، برای کاهش متان و دی‌اکسید کربن از جو از گرافن استفاده شده است [۱۵، ۱۶]. همچنین، گرافن متخلخل برای تفکیک مخلوط گاز هیدروژن، متان و هلیم در بین سایر گازهای جوی مانند نئون، اکسیژن، نیتروژن، کربن مونواکسید، کربن دی‌اکسید، آمونیاک و آرگون مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷، ۱۸]. مطالعات بسیاری در خصوص بهبود ویژگی‌های الکترونیکی، حرارتی، نوری و مکانیکی گرافن با ایجاد نقص و عاملدار کردن انجام شده است [۲۱، ۱۹]. برای مثال، بررسی

هلیم یکی از گازهای نجیب است که به دلیل ویژگی منحصر به فردش در صنعت بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۰، ۲۱]. منبع اصلی هلیم در کره زمین مخازن هوا و گاز طبیعی است [۳، ۴]. غلظت هلیم در هوا بسیار کم است و استخراج هلیم از هوا به عنوان محصولی با ارزش و بسیار گران قیمت است [۵]. اگرچه جداسازی هلیم بسیار دشوار است و نیاز به کنترل دقیق مراحل آماده‌سازی دارد، اما به دلیل کاربرد گسترده آن در پزشکی [۶، ۸]، تلفن همراه و تبلت [۹]، هارد دیسک‌های رایانه‌ای [۱۰، ۱۱]، کیسه‌های هوا [۱۲] و میکروسکوپ [۱۳]، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. جداسازی مخلوط گازها بر اساس نانوحفره‌ها [۱۴]، با کاربردهای زیادی در صنعت، مورد توجه قرار دارد. در فرایند

۳-۱- پیکربندی و بهینه‌سازی گرافن کامل و نقص‌دار عاملدار شده

ساختار بهینه شده گرافن کامل با ۱۲۰ اتم و ۳۷ حلقه کربنی ($C_{96}H_{24}$) با گروه نقطه‌ای D_{6h} در شکل ۱ نشان داده شده است. در نقص اول با حذف حلقه کربن مرکزی (شکل ۲)، ترکیب C_9H_{24} ایجاد شد (G.no H) که پس از بهینه‌شدن، مقدار شکاف انرژی آن (Gap) 2.63 eV بدست آمد. در نقص دوم (ب.۲) اتم‌های کربن در مرکز ساختار حاصل از نقص اول را با سه اتم هیدروژن به طور یک درمیان اشباع و بهینه شده و مقدار شکاف انرژی آن 2.76 eV بدست آمد ($G.H_3$). در نقص سوم (ج.۲) اتم‌های کربن مرکزی از نقص اول با ۶ اتم هیدروژن اشباع شدند ($G.H_6$). مقدار گپ انرژی این ساختار 2.61 eV حاصل شد. در نقص چهارم سه کربن از کربن‌های مرکزی در نقص اول با اتم‌های فلئور جایگزین شدند (د.۲) مقدار شکاف انرژی 3.2 eV بدست آمد ($G.F_3$).



شکل ۱: ساختار بهینه‌شده گرافن کامل G

عاملدار کردن گرافن با اتم‌های N, B, S و P برای ذخیره‌سازی لیتیم بدون تخریب لایه گرافنی انجام شده است [۲۲، ۲۳]، همچنین، تأثیر عملکرد شیمیایی گرافن نقص‌دار و هیدروژن‌هایی که برای اشباع اتم‌های کربن انتهای نقص استفاده شدند بر عملکرد جداسازی کربن دی‌اکسید مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که عملکرد هیدروژن لایه‌های منافذ می‌تواند به طور قابل توجهی جداسازی کربن دی‌اکسید را نسبت به گاز نیتروژن بهبود بخشد [۲۴]. در این پژوهش پس از ایجاد نقص در گرافن، ترکیب با اتم‌های هیدروژن و فلئور عاملدار شده و برهم‌کنش اتم هلیوم با این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفته است. سپس، از نقص مناسب برای جداسازی هلیوم در حضور گازهای طبیعی استفاده شده است. نکته‌ای که در این پژوهش برای نخستین بار به آن پرداخته شده و آن را متمایز می‌کند، بررسی غلظت‌های ورودی گازهای طبیعی به سطح نانوغرافن نقص‌دار و غلظت‌های خارج شده از حفره است. با استفاده از فشارجزیی، کسر مولی و غلظت ورودی هر کدام از گازها، مشخص شد که تنها گاز هلیوم به طور کامل از حفره خارج شده است و غلظت سایر گازها در خروجی حفره بسیار ناچیز است.

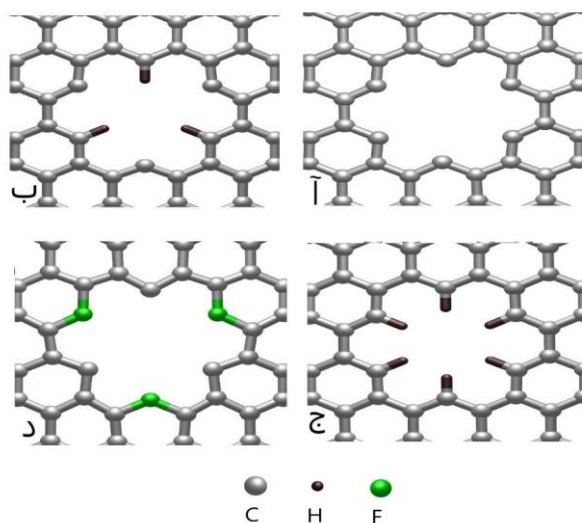
۲. روش محاسبات

در این پژوهش، همه محاسبات بروش DFT و در سطح نظری M062X/6-31G و با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شده است. در ابتدا هلیوم را در مرکز گرافن‌های نقص‌دار قرار می‌دهیم. بهینه‌سازی ساختارها در سری پایه مورد نظر انجام شده، سپس، انرژی برهم‌کنش بین هلیوم و هر کدام از گرافن‌های نقص‌دار محاسبه شده و در ادامه، نفوذ هلیوم از گرافن نقص‌دار مطلوب در حضور گازهای طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی از باز جزیی^۱ NBO و مقادیر نقاط بحرانی در AIM^۲ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

^۱ natural bond orbital
^۲ Atoms in molecules

مشتق چگالی صفر است، مشخص شده است. اگر مقدار ∇_p^2 محاسبه شده بین اتم هلیوم و اتم‌های انتهایی کمتر از 0.2 باشد نشان دهنده ضعیف بودن پیوند بوده و برهمکنش بین هلیوم و اتم‌های انتهایی در منافذ شبیه به نیروی درون مولکولی است. مقدار ∇_p^2 محاسبه شده برای ترکیبات $G.H_3$ ، $G.no H$ ، $G.H_1$ و $G.F_2$ به ترتیب برابر -0.006 ، -0.076 ، -0.075 و -0.021 است. این مقادیر در شکل ۳ آمده است. آنالیز به روش AIM در شکل ۳، روند انرژی برهمکنش بین اتم گازی هلیوم با هر کدام از نقص‌ها را نشان می‌دهد و هر چه مقدار ∇_p^2 بیشتر باشد برهم‌کنش بیشتری وجود خواهد داشت. ترکیب $He+G.no H$ دارای سه نقطه بحرانی در حد -0.006 است که بسیار کوچک و قابل نظر است. از این‌رو، کمترین برهم‌کنش را با هلیوم داشته و برای نفوذ هلیوم می‌تواند گزینه مناسب‌تری نسبت به بقیه نقص‌ها باشد.



شکل ۲: ساختارهای بهینه‌شده گرافن نقص‌دار عامل‌دار شده
 $G.F_2$ (د) $G.H_3$ (ج) $G.H_1$ (ب) $G.no H$ (ا)

۲-۳- بهینه‌سازی گرافن‌های نقص‌دار عامل‌دار شده در حضور اتم هلیوم

برای محاسبه انرژی برهم‌کنش اتم هلیوم با گرافن نقص‌دار، اتم هلیوم در مرکز گرافن قرار داده می‌شود. انرژی برهم‌کنش پس از بهینه‌سازی با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

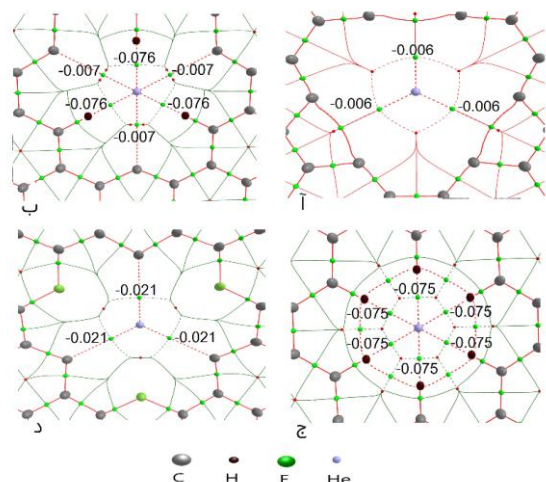
$$E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (1)$$

که پارامترهای E_{AB} ، E_A و E_B به ترتیب انرژی بهینه‌سازی مربوط به گرافن نقص‌دار به همراه هلیوم، گرافن نقص‌دار و هلیوم می‌باشد. نتایج در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: انرژی برهمکنش، بار جزئی و نقاط بحرانی مربوط به چهار گرافن نقص‌دار-عامل‌دار شده در حضور هلیوم

	G.no H	G.H ₃	G.H ₆	G.F ₃
$E_{in}[eV]$	۰.۱۳	۰.۱۸	۰.۲۶	۰.۴۶
helium partial Charge	۰.۰۰۳	۰.۰۲۵	۰.۰۳۵	۰.۰۰۳
Helium Bond critical point	-۰.۰۰۶	-۰.۰۷۶	-۰.۷۵	-۰.۰۲۱

با توجه به جدول ۱ مقدار انرژی برهمکنش هلیوم با نقص اول کمترین مقدار است و می‌تواند گزینه مناسبی برای عبور هلیوم باشد. در این قسمت از نمودار چگالی الکترونی AIM استفاده کردیم [۲۵]. در شکل ۲ نقاط بحرانی، نقطه ای که در آن اولین



شکل ۳: چگالی الکترونی نقاط بحرانی مشخص شده به روش AIM برای گرافن نقص‌دار عامل‌دار شده (ا) $G.no H$ (ب) $G.H_1$ (ج) $G.H_3$ (د) $G.F_2$

۳-۳- نفوذ هلیوم از ترکیب $G.no H$

در این بخش از پژوهش، انرژی برهم‌کنش برای نفوذ هلیوم در طول سطح گرافن نقص‌دار عامل‌دار شده محاسبه می‌شود. حرکت و اسکن هلیوم بر سطح در مسیر مناسب نفوذ در شکل ۴ نشان داده شده است. برای هر نقطه در حین اسکن هلیوم، بهینه‌سازی انجام شد.

۳-۴ احتمال عبور هلیوم از نقص G.no H در حضور گازهای طبیعی

بر اساس جدول ۲، مشخص شد که G.no H می تواند مورد مناسبی برای جداسازی هلیوم باشد. در این بخش، احتمال عبور هلیوم با سایر گازها از این حفره در دمای ۳۰۰ کلوین بررسی شده است. ابتدا فرض می کنیم که یک گاز طبیعی حاوی ۸۶٪ متان، ۲٪ نیتروژن، ۱۰٪ هیدروژن، ۱٪ هلیوم و ۱٪ دی کسید کربن است. اگر فشار کل را یک اتمسفر در نظر بگیریم، می توانیم با توجه به معادلات زیر، انتخاب گازهای متفاوت را در نظر بگیریم [۲۷]:

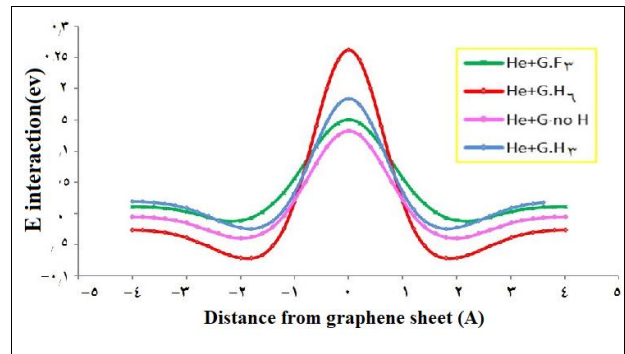
$$K = PA \sqrt{\frac{1}{2\pi MK_B T}} \quad (3)$$

که در این رابطه، K نرخ برخورد گاز با حفره، P فشار گاز، A سطح مقطع حفره، M جرم مولکولی، k ثابت بولتزمن و T دما می باشد. بدیهی است که همه گازهای برخورد کننده با سطح حفره موفق به گذر از آن نخواهند شد. پس، اگر Tr را برابر احتمال عبور یک مولکول گاز از حفره تعریف کنیم. آنگاه مشخص است که کمیت F بیانگر کسری از گاز است که از حفره می گذرد.

$$F = K * T_1 \quad (4)$$

استفاده از این روابط به صورت مطلق برای یک گاز مشکل است و مستلزم محاسبه دقیق سطح مقطع حفره استفاده از یک چهارچوب ابعادی مناسب است. اما می توان این روابط را به صورت نسبی و مقایسه ای تعریف کرد و استفاده از آن را ساده تر کرد. برای این کار با توجه به اینکه F بیانگر کسری از گاز است که از حفره می گذرد، اگر فقط یک حفره را ملاک قرار دهیم و عبور گازهای متفاوت از این حفره را در دمای یکسان با هم بسنجیم و مقدار عبور گاز a را با F_a و گاز b را با F_b نشان دهیم آنگاه نسبت این دو عدد بیانگر نسبت عبور گاز a نسبت به گاز b از حفره خواهد بود:

$$S_{a/b} = \frac{F_a}{F_b} \quad (5)$$



شکل ۴: مسیر عبور هلیوم از چهار گرافن نقص دار عاملدار شده

با توجه به نتایج جدول ۱، کمترین مقدار برهمکنش هلیوم با ترکیب G.no H است که در نمودار شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه با اتمهای عاملدار شده، هر چه مقدار الکترونگاتیوی اتمها بیشتر باشد، مقدار برهمکنش با هلیوم بیشتر و نفوذ هلیوم مشکلتتر خواهد بود.

در بررسی بعدی، اهمیت تأثیر منافذ را مورد بررسی قرار خواهیم داد. با فرض توزیع بولتزمن برای انرژی جنبشی مولکولهای گازی، این انرژی می تواند مستقیماً با احتمال انتقال کلاسیک (Tr) با استفاده از فرمول زیر مرتبط باشد [۲۶]:

$$Tr = \frac{1}{2} (1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\frac{E}{k_b T}})) \quad (2)$$

به صورتی که erf تابع خطا است E، k_b و T به ترتیب انرژی برهمکنش، ثابت بولتزمن و دما را معرفی می کنند. احتمال نفوذ برای چهار نقص در محدوده دما بین ۳۰۰ و ۱۰۰۰ کلوین در جدول ۲ نشان داده شده است. بر این اساس، ترکیب G.no H بیشترین احتمال عبور گاز هلیوم را در نقص های متفاوت دارد. در تجزیه و بررسی AIM، این نقص به مراتب از سایر موارد برتر بود.

جدول ۲: نسبت احتمال عبور گاز هلیوم از چهار نقص متفاوت

T (K)	NOH / H ₂	NOH / N ₂	NOH / F ₃	H ₂ / H ₆	H ₂ / F ₃	H ₆ / F ₃
۳۰۰	۶,۶۵۵	۱۵۳,۲۹۲	۳۰,۲۲۸,۲۹۴	۲۳,۰۳۵	۴۵۸۶۶,۴۲۵	۱۹۹۱,۱۵۷
۴۰۰	۴,۲۶۷	۴۶,۵۷۶	۱۴۷۶۱,۲۷۴	۱۰,۹۱۶	۳۴۵۹,۵۲۸	۳۱۶,۹۲۷
۵۰۰	۴,۲۶۴	۲۲,۱۳۱	۲۳۸۷,۶۲۹	۶,۹۶۴	۷۳۱,۵۲۰	۱۰۵,۰۳۹
۶۰۰	۲,۲۲۸	۱۴,۰۶۴	۷۰۶,۶۷۱	۵,۱۵۶	۲۵۹,۰۶۴	۵۰,۴۴۳
۷۰۰	۲,۳۹۸	۹,۹۶۷	۲۹۵,۴۳۷	۴,۱۵۷	۱۲۳,۲۱۴	۲۹,۶۴۱
۸۰۰	۲,۱۷۶	۷,۶۹۰	۱۵۳,۳۳۱	۳,۵۳۵	۷۰,۴۲۳	۱۹,۹۳۸
۹۰۰	۲,۰۱۷	۶,۲۸۰	۹۱,۹۳۰	۳,۱۱۴	۴۵,۵۸۷	۱۴,۶۳۸
۱۰۰۰	۱,۸۹۷	۵,۳۳۷	۶۰,۹۸۲	۲,۸۱۳	۳۲,۱۴۵	۱۱,۴۲۵

جدول ۴: غلظت ورودی و خروجی گازهای طبیعی در نقص G.no H در دمای ۳۰۰K

Gas	P _i	C _{in} %	C _{out} % (Relative)	C _{out} % (Normalized)
He	۰/۰۱	۱/۰۰	۳/۴۳ * ۱۰ ^{-۱۷}	۱۰۰
CH _۴	۰/۸۶	۸۶/۰۰	۱/۷۴ * ۱۰ ^{-۴}	۵/۰۷ * ۱۰ ^{-۱۲}
CO _۲	۰/۰۱	۱/۰۰	۰/۴۲	۱/۲۴ * ۱۰ ^{-۱۶}
N _۲	۰/۰۲	۲/۰۰	۰/۱۴	۴/۱۴ * ۱۰ ^{-۱۷}
H _۲	۰/۱	۱۰/۰۰	۱۹۰	۵/۵۴ * ۱۰ ^{-۱۴}
Total	۱/۰۰	۱/۰۰	۳/۴۳ * ۱۰ ^{-۱۷}	۱۰۰

طبق رابطه $C_{out} = C_{in} * S$ ، غلظت‌های خارج شده از حفره محاسبه شده و مشخص شده گاز هلیوم بیشترین غلظت را در خروجی حفره در گرافن نقص دار خواهد داشت.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، بهینه سازی گرافن نقص دار عاملدار شده با اتم‌های هیدروژن و فلوتور در سری M062X/6-31G و با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شد. پس از آن برهم کنش اتم گازی هلیوم با چهار نقص مورد نظر، تحت بررسی قرار گرفت. بر اساس مقدار انرژی برهمکنش، بارهای جزئی و نقاط بحرانی، گرافن با مطلوب ترین نقص در بین این ساختارها انتخاب شد. در ادامه احتمال عبور هلیوم در کنار گازهای طبیعی در دمای اتاق و فشار یک اتمسفر، با استفاده از ضریب احتمال انتقال تخمین زده شد. با محاسبه نفوذ گازهای متفاوت، دریافتیم که هلیوم در حضور سایر گازها در دمای اتاق و فشار یک اتمسفر، می‌تواند بیشترین احتمال عبور از این حفره را داشته باشد. با بررسی غلظت گازهای طبیعی وارد شده به حفره و خارج شده از آن، مشخص شد که اتم‌های هلیوم با بالاترین درصد می‌توانند از حفره عبور کنند.

مراجع

- [1] D.M. Smith, T.W. Goodwin, J.A. Schillinger, "Challenges to the worldwide supply of helium in the next decade," American Institute of Physics, 710, 119-138, 2004.
- [2] M. Paradise, T. Goswami, "Carbon nanotubes—production and industrial applications," Materials & design, 28, 1477-1489, 2007.
- [3] R.J. Poreda, P. D. Jenden, I.R. Kaplan, H. Craig, "Mantle helium in Sacramento basin natural

این کمیت معیاری از گزینش پذیری حفره در برابر دو گاز a و b می‌باشد. اگر مقدار F را برای هر گاز در روابط فوق قرار دهیم میتوان رابطه زیر را برای S بدست آورد:

$$(۶) \quad S_{a/b} = \frac{P_a}{P_b} * \frac{Tr_a}{Tr_b} * \sqrt{\frac{M_b}{M_a}}$$

این رابطه، گزینش پذیری حفره را برحسب کمیت‌های ساده‌ای امکان پذیر می‌سازد. اگر با استفاده از این روابط، گزینش پذیری حفره مورد بررسی را در برابر گازهای طبیعی بررسی کنیم نتایج بدست می‌آید که در جدول ۳ لیست شده است.

جدول ۳: احتمال عبور و گزینش پذیری گازهای طبیعی در نقص ۳۰۰K در دمای G.no H

Gas	Tr Value
He	۷/۲۵ * ۱۰ ^{-۴}
CH _۴	۱ * ۱۰ ^{-۲۰}
CO _۲	۱ * ۱۰ ^{-۲۰}
N _۲	۱ * ۱۰ ^{-۲۰}
H _۲	۱ * ۱۰ ^{-۲۰}
Selectivity	
He/CH _۴	۱/۶۹ * ۱۰ ^{۱۰}
He/CO _۲	۲/۴۱ * ۱۰ ^{۱۷}
He/N _۲	۹/۶۰ * ۱۰ ^{۱۶}
He/H _۲	۵/۱۳ * ۱۰ ^{۱۰}
CH _۴ /CO _۲	۱۴۳/۳
CH _۴ /N _۲	۵۶/۶۹
CH _۴ /H _۲	۳/۰۴
CO _۲ /N _۲	۰/۴
CO _۲ /H _۲	۰/۲۱
N _۲ /H _۲	۰/۰۵

با توجه به جدول ۳، احتمال عبور هلیوم و نسبت عبور هلیوم به سایر گازها دارای بیشترین گزینش‌پذیری است.

نکته دیگری که در این مورد بررسی قرار می‌دهیم، بررسی غلظت ورودی به این حفره و غلظت خروجی آن است. با توجه به غلظت درصد محتویات گاز طبیعی و مقدار فشار کل و کسر مولی هر کدام از گازها به فشار جزئی (P_i) و در نهایت به غلظت خروجی پی خواهیم برد (جدول ۴).

- [16] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, "Graphene: A perfect nanoballoon," *Applied Physics Letters*, 93, 193107, 2008.
- [17] R.G. Ding, L. u. GQ, Z.F. Yan, M.A. Wilson, "Recent advances in the preparation and utilization of carbon nanotubes for hydrogen storage," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1, 7-29, 2001.
- [18] Y. Tao, Q. Xue, Z. Liu, M. Shan, C. Ling, T. Wu, X. Li, "Tunable hydrogen separation in porous graphene membrane: first-principle and molecular dynamic simulation," *ACS applied materials & interfaces*, 6, 8048-8058, 2014.
- [19] F. Hao, D. Fang, Z. Xu, "Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects," *Applied physics letters*, 99, 041901, 2011.
- [20] L. Liu, M. Qing, Y. Wang, S. Chen, "Defects in graphene: generation, healing, and their effects on the properties of graphene: a review," *Journal of Materials Science & Technology*, 31, 599-606, 2015.
- [21] T. Kuila, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee, "Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties," *Polymer Testing*, 31, 282-289, 2012.
- [22] Y. Luo, D. Yuan, M. Balogun, H. Yang, W. Qiu, J. Liu, P. Liu, Y. Tong, "Dual doping strategy enhanced the lithium storage properties of graphene oxide binary composites," *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 13431-13438, 2016.
- [23] Y. Hong, S. Wang, Q. Li, X. Song, Z. Wang, X. Zhang, F. Besenbacher, M. Dong, "Interfacial icelike water local doping of graphene," *Nanoscale*, 11, 19334-19340, 2019.
- [24] A.C. Sudik, A. R. Millward, N.W. Ockwig, J. Kim, O.M. Yaghi, "Design, synthesis, structure, and gas (N₂, Ar, CO₂, CH₄, and H₂) sorption properties of porous metal-organic tetrahedral and heterocuboidal polyhedral," *Journal of the American Chemical Society*, 127, 7110-7118, 2005.
- [25] W. Nakanishi, S. Hayashi, K. Matsuiwa, M. Kitamoto, "An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules in The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 85, 1293-1305, 2012.
- gas wells," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2847-2853, 1986.
- [4] B.M. Oliver, J.G. Bradley, H. Farrar, "Helium concentration in the earth's lower atmosphere," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1759-1767, 1984.
- [5] S.T. Anderson, "Economics, helium, and the US Federal helium reserve: summary and outlook," *Natural Resources Research*, 27, 455-477, 2018.
- [6] G.J. Rodrigo, C. Rodrigo, C.V. Pollack, "Use of helium-oxygen mixtures in the treatment of acute asthma: a systematic review," *Chest*, 123, 891-896, 2003.
- [7] M.D. Frazier, I.M. Cheifetz, "The role of heliox in paediatric respiratory disease," *Paediatric respiratory reviews*, 11, 46-53, 2010.
- [8] T.C. Cosmos, M. Parizh, "Advances in whole-body MRI magnets," *IEEE Transactions on applied superconductivity*, 21, 2104-2109, 2010.
- [9] J.A. Koch, M.J. Haugh, "Crystals for krypton helium-alpha line emission microscopy," *Google Patents*, 2018.
- [10] N. Liu, J. Zheng, D.B. Bogy, "Thermal flying-height control sliders in hard disk drives filled with air-helium gas mixtures," *Applied Physics Letters*, 95, 213505, 2009.
- [11] J.R. Gustafson, V.W. Santini, "Method to detect helium leakage from a disk drive," *Google Patents*, 2008.
- [12] F. Castellonet, "Plant and process for supplying helium to a plurality of production lines," *Google Patents*, 2001.
- [13] K. Ohya, T. Yamanaka, K. Inai, T. Ishitani, "Comparison of secondary electron emission in helium ion microscope with gallium ion and electron microscopes," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267, 584-589, 2009.
- [14] C. Sun, B. Wen, B. Bai, "Application of nanoporous graphene membranes in natural gas processing: Molecular simulations of CH₄/CO₂, CH₄/H₂S and CH₄/N₂ separation," *Chemical Engineering Science*, 138, 616-621, 2015.
- [15] J.S. Bunch, S. S. Verbridge, J.S. Alden, A.M. Zande, J. M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, "Impermeable atomic membranes from graphene sheets," *Nano letters*, 8, 2458-2462, 2008.

- [26] J. Schrier, "Helium separation using porous graphene membranes," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2284-2287, 2010.
- [27] H. Liu, S. Dai, D. Jiang, "Insights into CO₂/N₂ separation through nanoporous graphene from molecular dynamics," *Nanoscale*, 5, 9984-9987, 2013.

Helium Selectivity of F and H doped Nanoporous Graphene Membranes in the Presence of Natural Gases: A DFT Study

Seyedeh Shabnam Daryabari¹, Javad Beheshtian 2*, Sakineh Mansouri¹

1-Tehran Branch, Tehran Center University, Azad Islamic Science, of Faculty Chemistry, of Department

2-Tehran University, Training Teacher Rajaei Shahid Science, of Faculty Chemistry, of Department

Abstract:

Abstract: This paper studies the defects graphene and diffusion of helium gas through nanoporous graphene membranes in the presence of natural gas. Due to study the doping effect on to the diffusion process, the helium gas atom passes through the created cavities in the doped nanoporous graphene membranes of $C_{90}H_{27}$, $C_{90}H_{30}$, $C_{90}H_{24}$, and $C_{87}H_{24}F_3$. Because of Helium is one of the most important industrial gases and its separation is important in oil, gas and petrochemical industries. the present study can be used as a theoretical study to develop a new and important industrial method for separation helium in the Presence of Natural Gas. Suitable defective graphene was used as the selective membrane for helium gas release in the presence of natural gas containing methane, nitrogen, hydrogen, helium and carbon dioxide. All DFT calculations were performed using the Gaussian 09 program. The results analysis using (AIM) and (NBO) showed that $C_{90}H_{24}$ has the highest probability of helium passing through natural gas. Finally, the inlet and outlet concentrations of the pore were investigated to determine the amount of helium. According to this study, it is suggested that this result could be a good solution for extracting helium from natural gas in oil wells.

Keywords: Defected Graphene, Diffusion, Helium, Doped Nanoporous, Natural Gas