

ارزیابی ذخیره‌سازی هیدروژن در نانوساختارهای کربنی

حسن هاشمی پور رفسنجانی^{۱*}، فهیمه نخعی پور^۱، فاطمه پیرو موسوی^۱

۱- کرمان، دانشگاه شهید باهنر، بخش مهندسی شیمی

۲- کرمان، دانشگاه شهید باهنر، پژوهشکده صنایع معدنی

پیام‌نگار: hashemipur@yahoo.com

چکیده

امروزه ذخیره‌سازی هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک و تجدید پذیر اهمیت بالایی دارد. جذب بر روی جاذبهای سطحی از روش‌های مؤثر در این ذخیره‌سازی است. در این مقاله استفاده از انواع مواد کربنی نانوساختار به این منظور بررسی شده است. عموماً نانو لوله‌های کربنی به دلیل سطح ویژه نسبتاً کم، امکان جذب بالای هیدروژن را ندارند ولی با انجام اصلاحاتی، می‌توان میزان جذب را در آنها بهبود داد. از جمله این اصلاحات، آغشته‌سازی با فلزاتی چون Ni، اصلاح شیمیایی با KOH و یا حرارت دادن در دماهای ۴۰۰-۵۰۰ °C است. نانوشیپوره‌ها سطح ویژه بالاتری نسبت به نانولوله‌ها دارند و بعد از اصلاحات حرارتی یا شیمیایی که منجر به باز شدنشان می‌شود می‌توانند به سطح ویژه‌ای در حدود $1900 \text{ m}^2/\text{g}$ برسند و در این شرایط، تا ۴ درصد وزنی هیدروژن جذب کنند. فولرین‌ها می‌توانند با جذب مولکول‌های هیدروژن درون ساختار مولکولی خود و یا با ایجاد هیدرید فولرین و یا با تغییر نانوساختار آن به ظرفیت جذب بالایی برسند

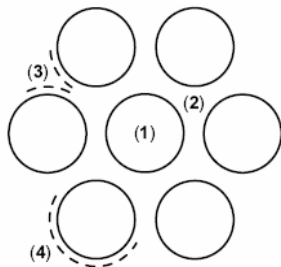
کلمات کلیدی: هیدروژن، جذب سطحی، نانولوله‌های کربن، نانوشیپوره، فولرین

۱- مقدمه

هیدریدهای فلزی نیز مشکل برگشت‌ناپذیری کامل ظرفیت اولیه و عدم بازیابی کامل گاز را به همراه دارد. بعلاوه، این روشها به ملاحظات ایمنی بالایی نیاز دارند. روش جذب سطحی علی‌رغم درگیر بودن با برخی از مشکلات بالا، از یک سری مزایای نسبی برخوردار است. با استفاده از یک جاذب مناسب، می‌توان به میزان ذخیره‌سازی قابل توجهی از هیدروژن (به ازای واحد جرم) تحت شرایط عملیاتی متعادل دست یافت. شاخص‌های وزارت انرژی آمریکا برای یک سیستم ذخیره‌سازی هیدروژن به این صورت بیان شده است که جاذب باید چگالی جرمی و حجمی پایینی داشته باشد، جذب باید به صورت برگشت پذیر بر روی جاذب انجام پذیرد و سیستم مورد استفاده باید تا

امروزه بحث ذخیره‌سازی هیدروژن به عنوان منبع انرژی پاک و تجدید پذیر مورد توجه بسیاری از محققین قرار دارد. روشهای معمول در ذخیره‌سازی هیدروژن را می‌توان به چهار دسته شامل: مایع‌سازی، متراکم‌سازی، ذخیره به صورت هیدراتهای فلزی، و جذب سطحی بر روی مواد متخلخل دسته بندی کرد. هر یک از این روشها دارای ملاحظاتی هستند که کاربرد آن را محدود می‌سازد. بعنوان مثال روشهای مایع‌سازی و متراکم‌سازی هیدروژن نیاز به صرف انرژی و هزینه بالا دارند. بعلاوه به دلیل پایین بودن جرم مولکولی هیدروژن، میزان ذخیره‌سازی آن به ازای واحد حجم مخزن، اندک است. تشکیل

قسمت: ۱- داخل لوله (S_{endo})، ۲- فضای بین کانال ها (S_{inter})، ۳- شیارهای بین کانال‌ها (S_{groov}) و ۴- فضاهای خارجی دسته (S_{outer}) تقسیم بندی کرد. این چهار منطقه در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- چهار منطقه ویژه جذب گاز بر روی دسته نانولوله‌ها با انتهای باز [۱]

هر یک از این مناطق، سطح آزاد در دسترس و متفاوتی برای جذب مولکولهای گاز ایجاد می‌کنند. در جدول (۱) مقادیر شبیه‌سازی شده سطح برای هر یک از این مناطق آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اغلب اثر سطح مربوط به شیار بین کانالها نسبت به سایر سطوح قابل صرف‌نظر کردن است.

جدول ۱- مقادیر شبیه‌سازی شده سطح ویژه جذب در مناطق مختلف یک دسته نانولوله کربنی [1]

تعداد SWCNT	قطر SWCNT (Å)	S_{endo} (m^2/g)	S_{inter} (m^2/g)	S_{Sinter} (m^2/g)
۱	۶/۱۳	۷۸۳	۱۸۹۳	-
۳	۲۹	۷۸۳	۱۲۷۵	۱۲
۷	۴۷	۷۸۳	۸۱۸	۳۱
۱۹	۶/۱۸۰	۷۸۳	۵۰۵	۴۵
۳۷	۱/۱۱۴	۷۸۳	۳۵۸	۵۲

این دسته نانولوله‌ها می‌توانند شامل لوله‌هایی با قطر یکسان (هموزن) و یا قطرهای متفاوت (هتروژن) باشند. در شکل (۲) نمودار تک‌دمای (ایزوترم) جذب متان بر روی یک دسته نانو لوله کربن هموزن نشان داده شده است. جهش موجود در این نمودار تک‌دمای به دلیل وجود نواحی مختلف جذب است. [۱]

در فشارهای بین ۱۰۰-۱۰ Kpa، جذب مولکولهای گازها به صورت یک لایه بر روی سطح خمیده نانولوله‌ها صورت می‌گیرد. در فشارهای

سال ۲۰۱۰ ظرفیت ذخیره هیدروژن را تا ۶ درصد وزنی دارا باشد که معادل $1/5 \text{ kwh/Litl}$ انرژی خواهد بود. [۱-۲]

پیش از این، جاذبهای کربنی و بویژه کربنهای فعال، جاذبهای سطحی مناسبی برای این فرایند شناخته شده بودند، ولی بعد از سنتز نانو لوله‌ها، ایده استفاده از این محصول جدید تکنولوژی نانو به عنوان جاذب برتر برای ذخیره هیدروژن شکل گرفت و امکان پذیر بودن این فرایند هم از نظر تئوری و هم به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی‌ها منجر به نتایج متعددی شد که مقدار جذب هیدروژن را از ۱۴-۰/۱ درصد وزنی گزارش کرده‌اند. متفاوت بودن نتایج بدست آمده احتمالاً ناشی از تفاوت در نمونه‌های تولیدی، خطا در انجام آزمایش‌ها و تحلیل نادرست اعداد حاصل شده است [۱].

در این مقاله جذب هیدروژن بر روی انواع جاذب‌های کربنی نانوساختار مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت، نتایج با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همچنین تلاش شده است امکان بهبود ظرفیت جذب گاز بر روی این ترکیبات کربنی با اعمال شرایط فعال‌سازی (شیمیایی و حرارتی) مطالعه شود.

۲- بررسی جذب هیدروژن در مناطق مختلف نانو لوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی ساختارهای استوانه‌ای توخالی در مقیاس نانو متری هستند که از اتم‌های کربن با آرایش شش وجهی تشکیل شده و در فرمهای تک دیواره^۱ و چند دیواره^۲ با انتهای بسته یا باز وجود دارند. صرف‌نظر از خواص ویژه و منحصر به فرد، این ترکیبات می‌توانند ظرفیت فوق‌العاده‌ای در جذب گازها از جمله گاز هیدروژن داشته باشند که در اینجا به آن پرداخته شده است.

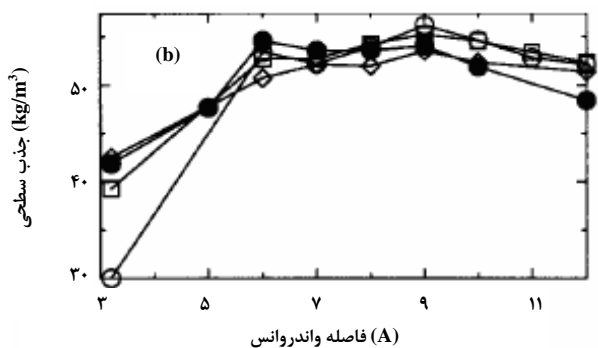
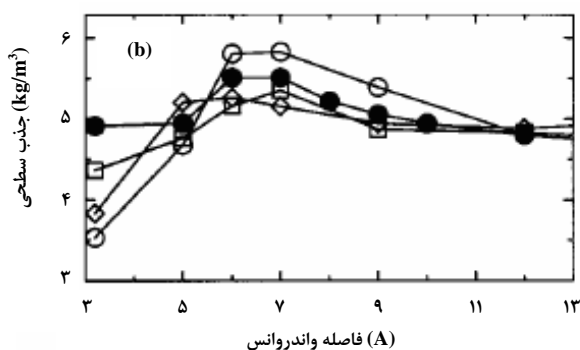
SWCNTs از لایه‌های گرافیت پیچیده شده به دور خود با قطر ۰/۷ تا چند ۱۰ نانومتر و طول ۱۰ نانومتر تا چند میکرون تشکیل شده‌اند. نانولوله‌های ساخته شده با روش‌های مختلف در دسته‌های^۳ نانو لوله‌ای قرار می‌گیرند. اساساً ساخت نانولوله‌ها به صورت منفرد بسیار سخت و غیر ممکن خواهد بود.

در جذب گازها توسط دسته SWCNTs، مولکولهای گاز به خوبی می‌توانند جذب اتم‌های موجود در سطح نانو لوله‌ها شوند اما این جذب در مناطق مختلفی صورت می‌گیرد که می‌توان این نواحی را به چهار

1. Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT)
2. Multi Wall Carbon Nanotube (MWCNT)
3. Bundle

۳- وضعیت استقرار نانو لوله‌های کربنی در دسته و تأثیر آن بر مقدار جذب

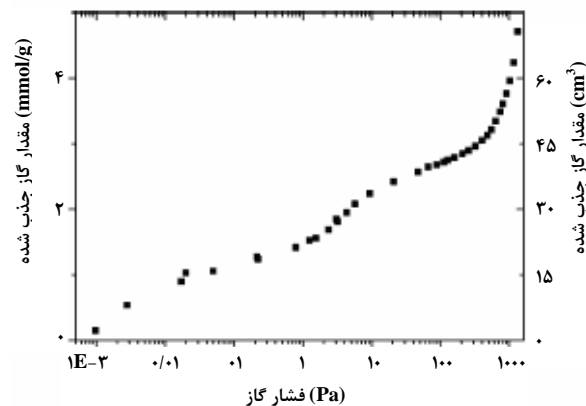
مقدار هیدروژن ذخیره شده بر روی نانولوله‌ها در دمای مشخص به قطر نانو لوله‌ها، زاویه پیچش، آرایش استقرار نانولوله‌ها در دسته و فاصله بین آنها وابسته است. نتایج حاصل از شبیه‌سازی که برای سه نمونه نانولوله تک دیواره با زاویه پیچش (۹۰،۹)، (۱۲۰،۱۲) و (۱۸۰،۱۸) و با آرایش مختلف استقرار انجام شده و در شکل (۴) نشان داده شده بیانگر این مطلب است که نمونه (۹۰،۹) با آرایش مثلثی بیشترین چگالی حجمی برای جذب هیدروژن را داشته است.



شکل ۴- رابطه میزان جذب با آرایش چیدمان نانولوله‌های کربنی، دایره، مثلث و لوزی توخالی به ترتیب معرف نانولوله‌های تک دیواره (۹۰،۹)، (۱۲۰،۱۲) و (۱۸۰،۱۸) با آرایه مثلثی و دایره‌های توپر معرف نانولوله‌های تک دیواره (۹۰،۹) با آرایه مربعی [۳]

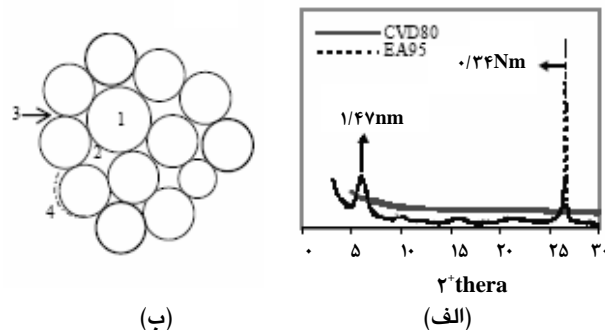
مقدار جذب در نانولوله‌ها با تغییر فاصله بین لوله‌ها تغییر می‌کند و در هر مورد یک مقدار ماکسیمم در جذب وجود دارد که با دما تغییر می‌کند. در دمای ۷۷ K در فاصله ۹ Å و در دمای ۲۹۸ K در فاصله

پایین تر از ۱-۱۰ Kpa تنها شیارهای بین کانال‌ها اشغال می‌شوند و در فشار حدود ۱ Kpa مقدار جذب، بسیار کم و قابل نظر کردن است.



شکل ۲- نمودار تک‌دمای جذب گاز متان بر روی یک دسته نانو لوله کربن [۱]

به عنوان نمونه نتایج حاصل از XRD دو نمونه دسته نانولوله ای، (تهیه شده به دو روش CVD^۱ و EA^۲) در شکل (۳) نشان داده شده است. در نمونه EA دو پیک دیده می‌شود که نشان‌دهنده یک ساختار خوب و مناسب است. پیک معرف قطر اکثریت نانولوله‌های موجود در مجموعه بوده و پیک ۰/۳۴ nm میانگین اندازه شیارهای موجود در اطراف دسته نانولوله‌ای را نشان می‌دهد اما نمونه CVD جهشی را نشان نمی‌دهد که نمایانگر مکان‌های ۱ و ۳ می‌باشد که دلیل آن، نامرغوب بودن و کیفیت پایین این نمونه است. [۲]



شکل ۳- (الف) نتایج حاصل از XRD (ب) نمایش ساختار چهار مکان جذب بر دسته نانو لوله [۲]

1. Chemical Vapour Deposition
2. Electrical Ageing

سطح ویژه کربن فعال حدود ۲۲ برابر سطح ویژه نانولوله کربن است در صورتی که در فشار و دمای یکسان مقدار جذب روی کربن فعال تنها حدود ۵ برابر نانولوله هاست. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که غلظت مولکولهای جذب شده روی نانولوله‌ها بسیار بیشتر از غلظت مولکولها روی کربن فعال است. از سوی دیگر گرمای جذب هیدروژن روی نانولوله‌ها در حدود $1/7 \text{ kJ/mol}$ بدست آمده در صورتی که این مقدار در کربن فعال $6/4 \text{ kJ/mol}$ است. بطور کلی می‌توان گفت به دلیل پایین بودن سطح ویژه و انرژی جذب در نانولوله‌ها، در مقایسه با کربن فعال، این مواد از پتانسیل بالایی در جذب هیدروژن برخوردار نیستند. [۴]

داده‌های مختلف نشان داده‌اند که سطح ویژه در کربن فعال اغلب بیشتر از نانولوله‌های کربنی است که به دلیل ساختار هندسی نانولوله‌ها اجتناب ناپذیر است. بر طبق محاسبات، تنها در مورد نانولوله‌های کربنی تک دیواره با قطر کمتر از 2 nm می‌توان به سطح ویژه بالا دست یافت که البته تاکنون تولید آن گزارش نشده است [۵]. با وجود این، با انجام تصحیحاتی بر روی ساختار نانو لوله‌ها می‌توان مقدار جذب را در آنها افزایش داد که از آن جمله میتوان به فعال‌سازی با اسید، حرارت دهی و اضافه کردن فلزهای مختلف به ساختار نانولوله‌ها اشاره کرد. در ادامه، مکانیسم تأثیر این موارد به طور مختصر بررسی شده است.

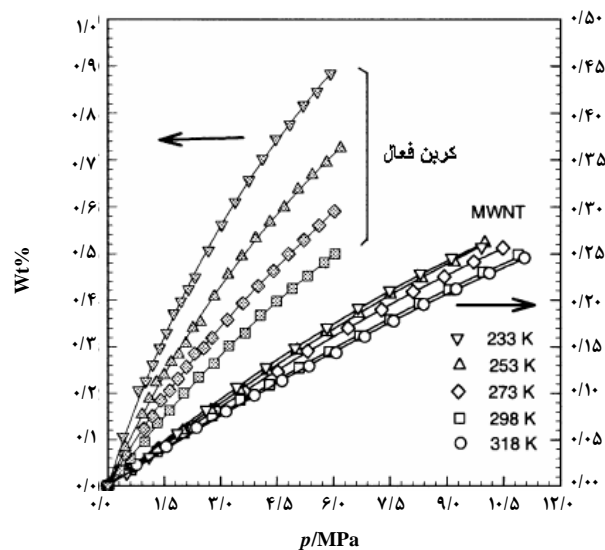
۵- اصلاح ساختار نانولوله‌های کربنی با KOH

KOH واکنشگر متداولی است که در فعال‌سازی کربن فعال از آن استفاده می‌شود. بر همین اساس، از این ماده برای فعال‌سازی نانولوله‌ها استفاده شده است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که بعد از فعال‌سازی نانولوله‌ها با KOH، سطح فعال و حجم فضاهای خالی افزایش می‌یابد که باعث افزایش میزان جذب گاز می‌شود. دلیل این افزایش سطح ویژه، ایجاد نقص در دیواره نانو لوله‌ها است. شکل (۶) به طور اجمالی فرایند فعال‌سازی نانولوله کربن به وسیله KOH و جذب هیدروژن را نشان می‌دهد. KOH در طی این فرایند روی نانولوله کربن رسوب می‌کند و در نهایت به صورت K_2O خارج میشود و بخشی از پتاسیم در لایه‌های داخلی نانولوله کربنی باقی می‌ماند. همچنین در اثر خارج شدن CH_4 و CO_2 که در حین عملیات فعال‌سازی بر طبق واکنش‌های زیر تولید می‌شوند، ساختار نانولوله دچار نقص خواهد شد.

۶A بیشترین جذب مشاهده می‌شود. اما حتی در شرایط بهینه هنوز مقدار جذب، پایین است. [۳]

۴- مقایسه جذب هیدروژن در نانو لوله‌های کربنی با کربن فعال

کربن فعال یک جاذب قوی و شناخته شده در جذب مواد مختلف است. به منظور مقایسه جذب هیدروژن بر روی نانولوله‌های کربنی با کربن فعال، از یک نمونه کربن فعال با سطح ویژه $3000 \text{ m}^2/\text{gr}$ (که البته سطح بسیار بالایی است) استفاده شده است. نانولوله کربنی مورد مقایسه نیز از نوع چند دیواره است که از تجزیه کاتالیزوری استیلن بر روی کاتالیزور LiCoO_3 تولید و بعد از طی مراحل تصفیه به صورت انتهای باز تقریباً خالص درآمده است. سطح ویژه این نمونه در حدود $137 \text{ m}^2/\text{gr}$ بوده است. شکل ۵ ایزوترم جذب هیدروژن روی این دو نمونه را در دماهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۵- درصد وزنی هیدروژن جذب شده در کربن فعال و نانولوله کربن (MWCNT) [۴]

همان‌طور که در شکل بالا مشاهده می‌شود مقدار جذب روی کربن فعال، بسیار بیشتر از نانولوله‌ها است. همچنین میزان تأثیر دما بر جذب در دو نمونه متفاوت است. در کربن فعال، مقدار کاهش جذب با افزایش دما بیشتر است. مشابه بودن نمودارهای تک‌دمای جذب در دو نمونه، بیانگر یکسان بودن مکانیسم جذب در آنهاست.

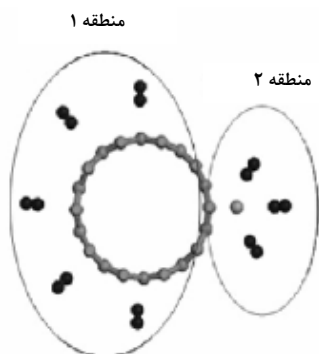
۶- تأثیر ذرات فلزی در نانولوله‌های کربنی بر جذب

هیدروژن

ذرات فلزی موجود در نمونه‌های نانولوله‌ای به چند طریق باعث افزایش جذب مولکول هیدروژن می‌شوند که از آن جمله می‌توان تأثیر بر روی ساختار الکترونی نانولوله‌ها، ایجاد هیدریدهای فلزی، کمک به اکسیداسیون دیواره نانو لوله‌ها (که باعث افزایش سطح فعال خواهد شد) و تجزیه مولکول هیدروژن به اتم‌های آن را که باعث نفوذ و جذب بهتر اتم‌ها می‌شود، ذکر کرد.

۶-۱ تأثیر حضور Li: اتم لیتیم با تأثیر گذاشتن بر روی توزیع

الکترونی ساختار نانو لوله‌ها باعث افزایش در جذب می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهند که بعد از اضافه شدن لیتیم به نانو لوله‌ها، اتم لیتیم در مرکز و بالای شش ضلعی کربنی قرار می‌گیرد و با تغییر توزیع الکترونی و در نتیجه ایجاد دو منطقه جدید برای جذب، مقدار جذب را افزایش می‌دهد. این موضوع در شکل (۸) نشان داده شده است.

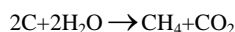
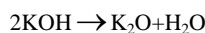


شکل ۸- نواحی ایجاد شده بعد از اضافه شدن اتم لیتیم

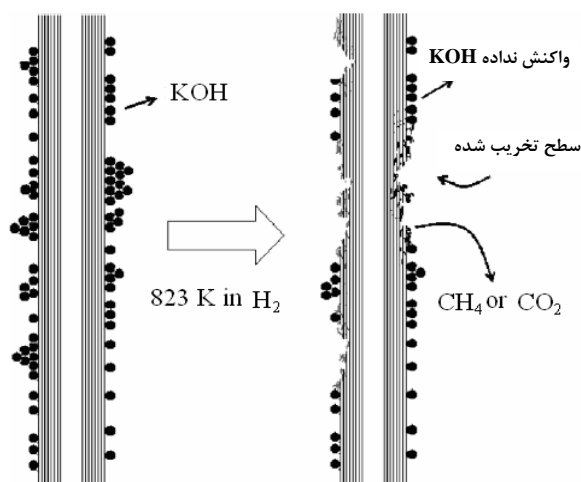
به نانولوله کربنی [۷]

در شکل بالا منطقه ۱ به دلیل تغییر حالت توزیع الکترونی تحت تأثیر اتم لیتیم به وجود آمده و منطقه ۲ به دلیل انتقال بار از لیتیم به نانو لوله و ایجاد بار مثبت در اتم لیتیم ایجاد شده است. البته افزایش جذب، بیشتر تحت تأثیر منطقه ۲ است. در شکل (۹) ظرفیت‌های ذخیره‌سازی در دو ناحیه مذکور مقایسه شده‌اند، مثلاً در فشار ۱۰ Mpa و دمای اتاق، جذب هیدروژن به مقدار ۰/۱ درصد وزنی در ناحیه ۱ و به مقدار ۱/۱۷ درصد وزنی در ناحیه ۲ مشاهده شده است.

[۷]



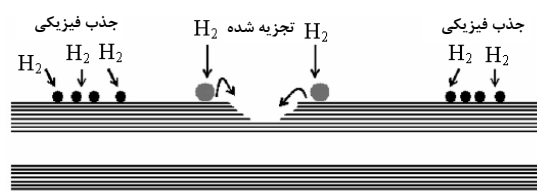
همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، ضمن عملیات فعال‌سازی حفره‌هایی با اندازه ۲-۱۵ nm در دیواره نانو لوله‌ها ایجاد می‌شوند. باقی ماندن پتاسیم در نمونه نیز باعث افزایش میزان جذب می‌شود که این تأثیر کمتر از تأثیر افزایش سطح در اثر تخریب دیواره‌هاست.



شکل ۶- طرح اجمالی فرایند فعال‌سازی نانولوله

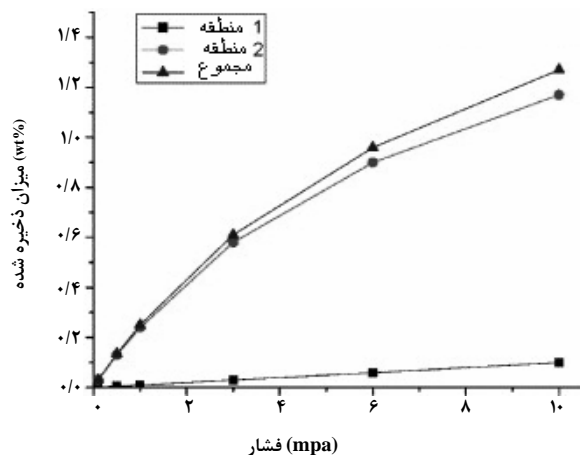
کربنی با KOH [۶]

در شکل (۷) مکانیسم جذب هیدروژن بر روی نانولوله کربن فعال شده نشان داده شده است. مولکول‌های هیدروژن به صورت فیزیکی جذب سطح نانولوله و پتاسیم می‌شوند و به اتم‌های هیدروژن تجزیه می‌گردند. این فرایند، باعث می‌شود اتم‌های هیدروژن بتوانند به داخلی‌ترین قسمت‌های توده نانولوله‌ای نفوذ کنند. بعد از اصلاح ساختار نانولوله‌ها تحت تأثیر KOH، مقدار جذب از ۰/۷۱ به ۴/۴۷ درصد وزنی افزایش می‌یابد. [۶]

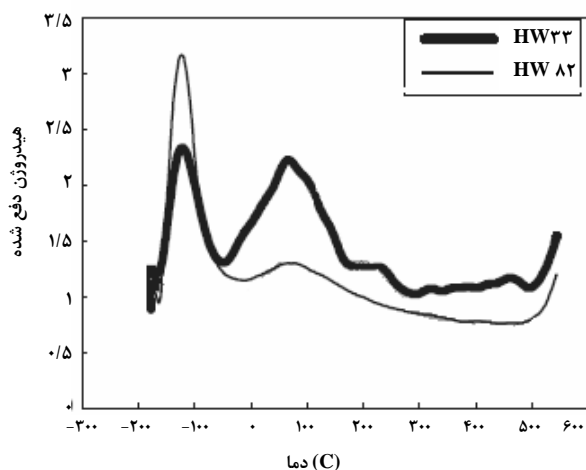


شکل ۷- مکانیسم جذب H₂ بر روی نانولوله کربن [۶]

در دمای 75°C از خود نشان داده اند. در شرایط انجام آزمایش، آهن، توانایی تشکیل هیدرید را ندارد. بنابراین تشکیل هیدرید فلزی دلیل جذب هیدروژن در این دما نیست. احتمال می‌رود منشاء وجود این پیک برهمکنش بین فلز و هیبرید SP^2 در اتم کربن باشد. داده‌های آزمایشگاهی بیانگر این موضوع است که ظرفیت بالای ذخیره‌سازی هیدروژن برای نانو لوله‌ها در شرایط محیطی که برای کاربردهای عملی ذخیره‌سازی لازم است، فقط در صورت حضور ذرات فلزی امکان پذیر است.



شکل ۹- میزان جذب هیدروژن بر روی نانولوله آغشته به La در دمای اتاق در فشارهای مختلف [۷]



شکل ۱۰- دفع هیدروژن در دماهای مختلف برای دو نمونه [۹]

۷- عملیات حرارت دهی

حرارت دهی نمونه‌ها در دمای پائین باعث دفع ناخالصی‌ها و باز شدن انتهای بسته نانولوله‌ها موجب افزایش میزان جذب می‌شود که بارها در آزمایش‌های مختلف تأیید شده است. حرارت دادن در دماهای بسیار بالا که منجر به بالا رفتن درجه کریستالیزاسیون نانولوله‌ها می‌شود نیز باعث افزایش میزان جذب خواهد شد. اما در صورتی که دمای بالا باعث تبخیر و حذف یونهای فلزی موجود در نمونه و یا تکمیل نواقص به وجود آمده در دیواره نانولوله‌ها شود، از مقدار جذب کاسته خواهد شد. آزمایش‌های انجام شده بر روی یک نمونه نانولوله تهیه شده از تجزیه کاتالیزوری استیلن که منجر به تولید نانولوله‌هایی با سطح ویژه $137 \text{ m}^2/\text{g}$ گردید، نشان داد که حرارت دادن نمونه در دمای 400°C باعث افزایش سطح ویژه (در اثر باز شدن انتهای بسته نانو لوله‌ها) و خارج شدن ناخالصی‌های احتمالی باعث بالا رفتن مقدار جذب

۲-۶ تأثیر حضور Co و La: بررسی دمای اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی و تأثیر La و Co بر اکسیداسیون آنها نشان داده‌اند که نانو لوله‌ها در دمای $730-800 \text{ K}$ در حضور اکسیژن شروع به سوختن می‌کنند در حالیکه وجود این کاتالیزورها باعث می‌شود که نانولوله‌ها در دمای کمتر ($650-750 \text{ K}$) اکسید شوند. احتمالاً La با تشکیل LaO و سپس تحویل اکسیژن به نانولوله‌ها باعث اکسید شدن آن می‌شود. [۸]

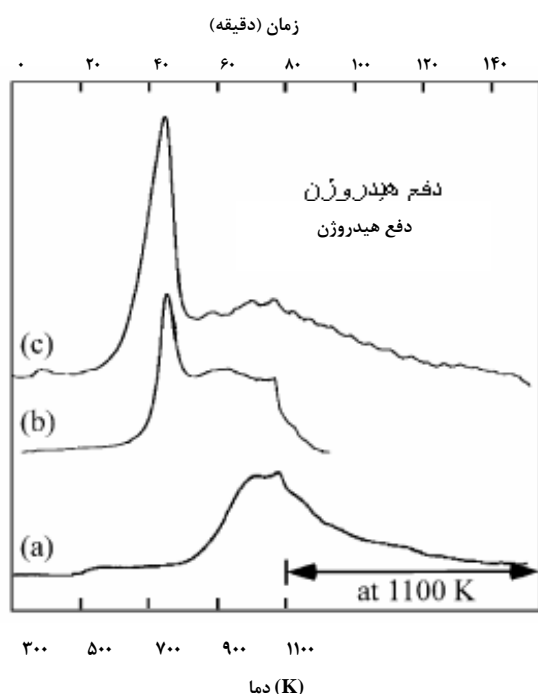
۳-۶ تأثیر حضور Pd: اضافه شدن فلز Pd به نمونه‌ای که قبل از آن با La و Co تغلیظ شده بود جذب هیدروژن را به میزان ۱/۵ درصد وزنی افزایش می‌دهد. ذرات Pd باعث تجزیه H_2 می‌شوند و اتم‌های هیدروژن راحت تر از مولکولهای H_2 می‌توانند به داخل حفره‌ها نفوذ کنند. این امر، خصوصاً زمانی که دیواره نانو لوله‌ها دچار آسیب شده باشد باعث افزایش جذب می‌شود. [۸]

۴-۶ تأثیر حضور آهن: نمونه‌های سنتز شده در یک آزمایش به روش HWCVD^۱ و در شرایط متفاوت، حاوی ۱۵ درصد وزنی ذرات کاتالیزور آهن بوده است. یکی از نمونه‌ها، نانو لوله کربنی به همراه کربن آمورف (بی‌ریخت) (HW82) بوده و دیگری فقط کربن بی‌ریخت بود (HW33). [۹]

آزمون TPD^۲ انجام شده بر روی این دو نمونه نشان دهنده جذب فیزیکی و شیمیایی هیدروژن به ترتیب در دماهای 125°C و 500°C بوده است. همچنین در شکل (۱۰) این دو نمونه دفع غیر منتظره‌ای

1. Hot-Wire Chemical Vapor Deposition
2. Temperature-Programmed Desorption

انتخابی در سه دمای ۷۷۳ K و ۶۲۳ و ۵۲۳^۱ حرارت دهی شده است (به ترتیب حالات a, b, c). ظرفیت ذخیره‌سازی در این سه دما به ترتیب ۰/۷۳ و ۰/۶ و ۱/۰ درصد وزنی بوده است. در نمونه c دفع هیدروژن در دمای ۶۰۰ K آغاز شد و برای نمونه a و b این اتفاق به ترتیب در دماهای ۱۰۰۰ K و ۷۶۰ K رخ داده که نشان دهنده وابستگی دمای دفع و مقدار جذب هیدروژن به دمایی است که نمونه در آن حرارت دهی می‌شود. با افزایش دمای حرارت دهی میزان جذب هیدروژن کاهش می‌یابد. زیرا حرارت دادن نمونه در این مورد باعث بازسازی نواقص تولید شده در مراحل قبل می‌شود. [۸]

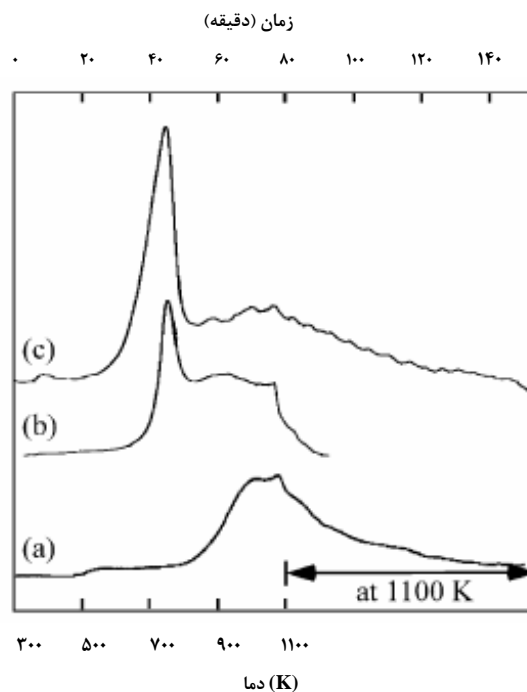


شکل ۱۲- نمودار TPD هیدروژن برای Pd/La/CNTs

۸- ذخیره‌سازی هیدروژن در کربن نانوشیپوره

نانوشیپوره‌های کربنی تک دیواره^۱ در ظاهر نانولوله‌های تک دیواره کربنی نوک تیز هستند که بعد از تولید در مجموعه‌ای کروی شبیه گل کوکب در اندازه ۸۰-۱۰۰ nm قرار می‌گیرند (شکل (۱۳)). تولید کربن نانوشیپوره‌ها در مقایسه با نانولوله‌های کربنی تک دیواره بازدهی بالاتری دارد، نیاز به کاتالیزور ندارد و در دمای پایین‌تر انجام پذیر

می‌شود. شکل (۱۱) این موضوع را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل، مشخص است قرص کردن نانولوله‌های کربنی نیز باعث افزایش مقدار جذب می‌شود که به دلیل نزدیکتر شدن نانولوله‌های مجاور و ایجاد حفرات و مناطق جدید بین نانولوله‌هاست. البته با وجود این افزایش در جذب بعد از حرارت دهی و فشرده‌سازی تنها می‌توان به میزان جذب ۰/۵ درصد وزنی هیدروژن می‌توان دست یافت. [۵]



شکل ۱۱- نمودار تک‌دمای جذب اضافی H_2 (بر اساس روش GC) روی نمونه (۱ MWCNT) نمونه پودری شکل قبل از حرارت دادن (۲) نمونه پودری شکل بعد از حرارت دادن (۳) نمونه قرصی شده [۱۰]

آزمایش‌های مشابه در مورد یک نمونه ساخته شده به روش تخلیه قوس الکتریکی، بیانگر افزایش جذب بعد از حرارت دادن نمونه در دمای ۳۵۰^۲ C است. تفاوت مقدار جذب در نمونه حرارت داده شده و نمونه اولیه نشان می‌دهد که درصد بالایی از حفرات ایجاد شده در اثر حرارت دهی، انرژی لازم برای جذب مولکولها در دماهای بالا را ندارند. [۱۰]

در شکل (۱۲) نتایج TPD ناشی از دفع هیدروژن از یک نمونه نانولوله حاوی ذرات La و Pd در فشار ۱ atm نشان داده شده است. نمونه

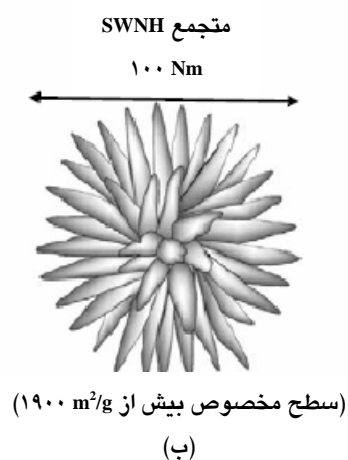
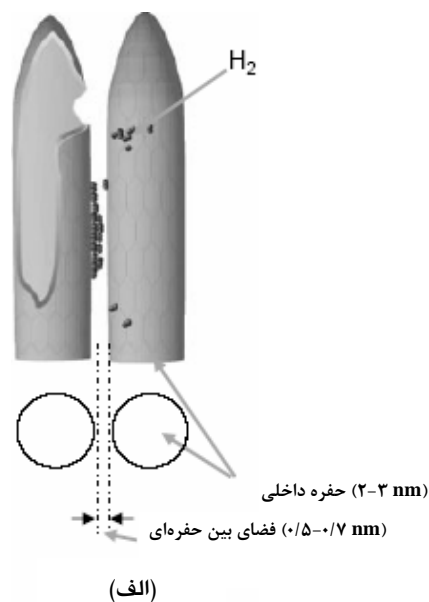
1. Single Wall Carbon Nano Horn (SWCNH)

در جدول (۲) مشخصات نمونه‌های نانوشیپوره‌ای که تحت تأثیر عملیات مختلف قرار گرفته ارائه گردیده و تأثیر این پارامترها در جذب هیدروژن در شکل (۱۴) نشان داده شده است. نتایج حاصله حاکی از آن است که اکسیداسیون نانو شیپوره‌ها باعث افزایش سطح فعال و جذب هیدروژن در آنها می‌شود و هرچه اکسیداسیون در دمای بالاتری انجام شود این افزایش در سطح و جذب بیشتر است. همچنین حرارت دهی نانو شیپوره‌های اکسید شده باعث کم شدن مقدار جذب در آنها شده و هر چه این حرارت دهی در دمای بالاتری انجام شود کاهش جذب بیشتر خواهد بود. [۱۳]

جدول ۲- طبقه بندی خواص موثر جذب برای انواع نانوشیپوره‌ها [۱۳]

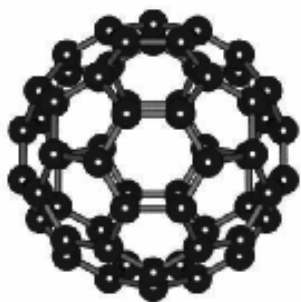
نمونه	شرایط عملیاتی	سطح حفرات (m ² /g)	حجم حفرات (ml/g)	قطر متوسط (nm)
۱	نمونه سنتز شده اولیه	۲۴۸	۰,۱۴	۱,۱۳
۲	اکسیداسیون نمونه ۱ در K ۶۲۳	۶۴۱	۰,۳۰	۰,۹۴
۳	اکسیداسیون نمونه ۱ در K ۶۹۳	۱۱۸۰	۰,۴۶	۰,۷۸
۴	اکسیداسیون نمونه ۱ در K ۷۳۳	۱۳۳۱	۰,۵۳	۰,۸۰
۵	اکسیداسیون نمونه ۱ در K ۸۲۳	۸۶۵	۰,۴۱	۰,۹۴
۶	حرارت دهی نمونه ۳ در K ۹۷۳	۱۱۲۰	۰,۴۵	۰,۸۰
۷	حرارت دهی نمونه ۳ در K ۱۲۷۳	۸۸۳	۰,۳۳	۰,۹۵

است [۱۱]. نانوشیپوره‌ها همچنین در مقایسه با نانولوله‌ها سطح ویژه بالاتری دارند و در جذب گاز بهتر عمل می‌کنند. با انجام عملیات حرارتی و شیمیایی مختلف که منجر به باز شدن حفره‌های روی سطح نانوشیپوره‌ها می‌شود می‌توان سطح ویژه را افزایش داد. سطح ویژه نانوشیپوره‌های باز شده ($1892 \text{ m}^2/\text{g}$) بالغ بر چهار برابر نانوشیپوره‌های باز نشده ($453 \text{ m}^2/\text{g}$) است و دو برابر آنها توانایی جذب هیدروژن دارد. [۱۲]

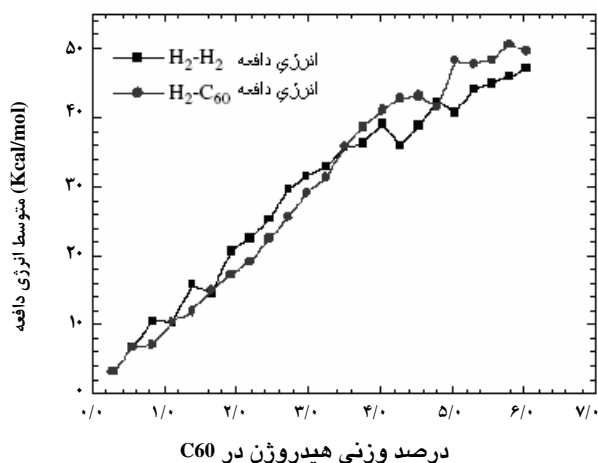


شکل ۱۳- طرح اجمالی از (الف) نانوشیپوره‌های مجزا (ب) نانوشیپوره‌های مستقر در یک مجموعه متراکم [۱۲]

Sc، La و U پر شود. همچنین فعل و انفعال بین اتم‌ها و مولکول‌های کربن فولرین و احتمال وجود هیدروفولرین بصورت ساختارهای $C_{60}H_n$ نیز به طور گسترده مورد مطالعات تجربی و تئوری قرار گرفته است. چگونگی استقرار مولکولهای هیدروژن در فضای داخلی فولرین را می‌توان با توجه به انرژی دافعه بین مولکول هیدروژن و دیواره کربنی فولرین و انرژی دافعه بین مولکولهای هیدروژن تخمین زد. در شکل (۱۶) انواع مختلف انرژی برای مولکول‌های H_2 با چگالی محدود نشان داده شده است.

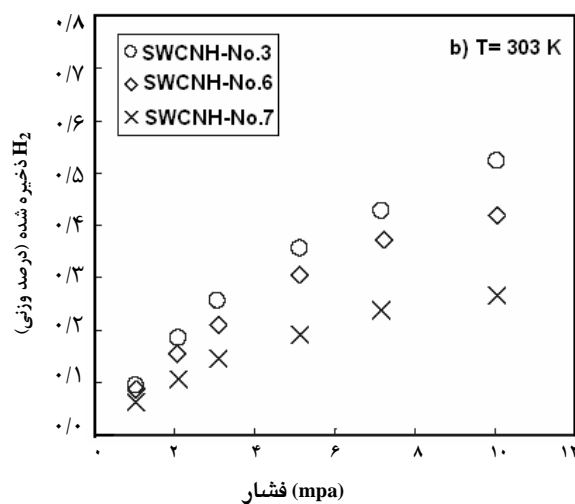
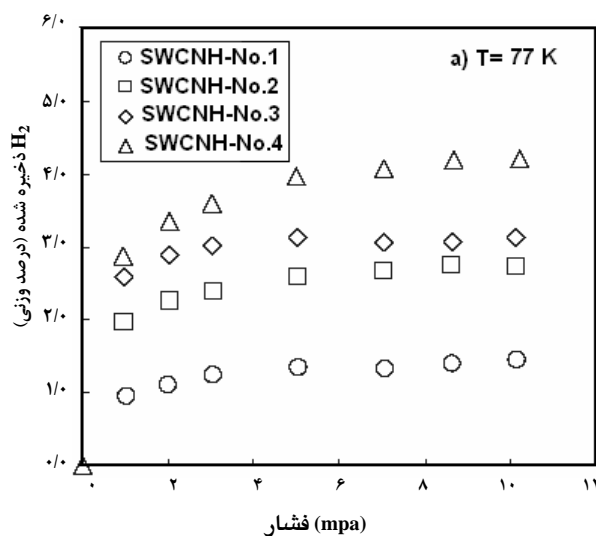


شکل ۱۵- نمایی از مولکول فولرین



شکل ۱۶- تغییرات میانگین انرژی دافعه H_2-H_2 و H_2-C_{60} با درصد وزنی مولکولهای H_2 حبس شده در فولرین

مشاهده می‌شود که هر دو انرژی دافعه H_2-H_2 و H_2-C_{60} مثبت‌اند و این انرژی بین مولکول‌های هیدروژن و دیواره فولرین کمتر از بین مولکول‌های هیدروژن است. زمانیکه درصد وزنی جذب کمتر از ۳/۵



شکل ۱۴- نمودار تک‌دامای جذب هیدروژن بر روی نانوشیپوره‌های مختلف در دو دمای ۷۷ K و ۳۰۳ K [۱۳]

۹- ذخیره‌سازی هیدروژن در مولکولهای فولرین

مولکول فولرین^۱ که به صورت C_{60} نشان داده می‌شود یک کره کربنی متشکل از شصت اتم کربن است که بطور منظم چیده شده است. شکل (۱۵) این مولکول را نشان می‌دهد.

در سالهای اخیر، توجه ویژه محققان به راهیابی ترکیبات در فضای داخلی مولکول فولرین و استفاده از این فضا برای ذخیره‌سازی گاز معطوف شده است. این فضای داخلی مولکول می‌تواند بوسیله اتمهای مشخصی شامل یکسری از گازها مانند H_2 ، He ، Ne یا جامداتی مانند

1. Fullerene

بین H_2-H_2 در چگالی وزنی $4/28$ درصد ($N_{H_2}=16$) هستیم که این انرژی دافعه کمتر از مقدار $4/03$ درصد در $N_{H_2}=15$ است. در مقایسه وضعیت مولکولهای ذخیره شده در $N_{H_2}=15$ و $N_{H_2}=16$ (شکل ۱۷)، مهمترین اختلاف مشاهده شده ساختار کاملاً متقارن و منظم $N_{H_2}=16$ نسبت به $N_{H_2}=15$ است. در حالت $N_{H_2}=16$ مشاهده می‌شود که یک مولکول هیدروژن در مرکز ساختار قرار دارد، وجود این مولکول، باعث می‌شود انرژی دافعه ساختار خوشه‌ای هیدروژن به طرز قابل توجهی کاهش یابد. رابطه بین فاصله متوسط مولکولهای H_2-H_2 با انرژی دافعه بسیار جالب توجه است. مقایسه این ساختارها نشان می‌دهد که چرا فاصله بین مولکولهای H_2 در ابتدا کاهش نمی‌یابد. مولکولهای H_2 تمایل دارند در مرکز فولرین، جایی که انرژی کل سیستم مینیمم است، تجمع پیدا کنند. از آنجا که این یک سیستم محدود شده است، انرژی دافعه بین مولکولهای H_2 و کربن باعث می‌شود که ساختار خوشه‌ای توزیع یافته‌ای در کنار ساختار C_{60} تشکیل گردد. بنابراین زمانی که چگالی H_2 کم است، فضای خالی در دسترس در داخل فولرین و انرژی دافعه داخلی باعث می‌شود که مولکولهای هیدروژن، گرایشی در جهت افزایش مقدار اندازه متوسط فاصله‌ها از خود نشان دهند.

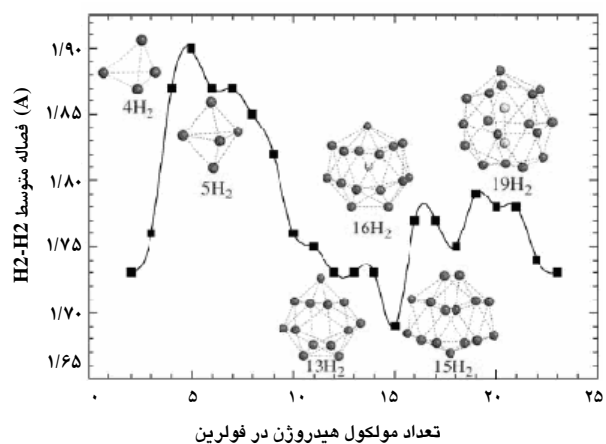
۱۰- ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت هیدرید فولرین

در میان جاذب‌های کربنی، فولرین توانایی بالایی در واکنش با گاز هیدروژن از طریق پیوند دوگانه کربن-کربن دارد. از لحاظ تئوری، حداکثر ۶۰ اتم هیدروژن می‌تواند به درون و بیرون مولکول فولرین متصل شود و بدین ترتیب ایزومر $C_{60}H_{60}$ را که محتوی $7/7$ درصد وزنی H_2 است تشکیل دهد. اما آیا در عمل می‌توان به این مقدار از ترکیب با هیدروژن رسید؟

آنالیز محصولات نشان می‌دهد که محصول واکنش هیدروژن‌دار کردن شامل $C_{60}H_x$ با مقادیر مختلف x است. در دمای $425^\circ C$ و فشار $79/3$ Mpa، بیشتر محصول بصورت $C_{60}H_{34-36}$ می‌باشد که محتوی $4/8$ درصد وزنی هیدروژن است. واکنش برگشتی یعنی جداسازی هیدروژن در دماهای بالاتر در حدود $500-550^\circ C$ امکان‌پذیر است. واکنش هیدروژن‌دار کردن یک واکنش گرمازا است اما به یک انرژی فعالسازی اولیه برای شکستن پیوند نیاز دارد. انرژی فعالسازی برای هیدروژن‌دار کردن در حدود 100 kJ/mol تخمین زده شده است. بالا بودن این انرژی باعث می‌شود که برای رسیدن به درصد ترکیب بالا،

درصد باشد هر دو انرژی دافعه با افزایش تعداد مولکول‌های هیدروژن ذخیره شده افزایش می‌یابند.

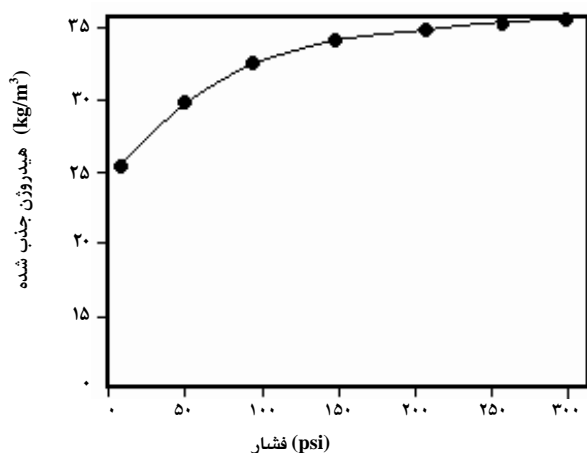
نتایج نشان می‌دهند زمانی که تنها یک مولکول هیدروژن در C_{60} وجود دارد، این مولکول در مرکز کپسول مستقر می‌شود. اما زمانی که تعداد مولکول‌های بیشتری در کپسول وجود داشته باشد، شاهد ساختارهای خوشه‌ای مختلف در داخل C_{60} خواهیم بود و انرژی دافعه H_2-H_2 شروع به افزایش می‌کند. قابل ذکر است که انرژی بین H_2-H_2 منحصرأ وابسته به تعداد هیدروژن‌های ذخیره شده نیست اما بوسیله توزیع مناسب هندسی مولکول‌ها افزایش می‌یابد. رابطه بین فاصله مولکولهای H_2 با تعداد مولکول‌های ذخیره شده در درون فولرین در شکل (۱۷) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش تعداد مولکول‌های H_2 ذخیره شده در فولرین تا ۵ مولکول ($N_{H_2}=5$)، فاصله متوسط H_2-H_2 تا حدود $1/9$ A افزایش می‌یابد. سپس فاصله بین مولکولی برای $N_{H_2}=15$ تا مقدار مینیمم $1/69$ A کم می‌شود. در $N_{H_2}=16$ یک وضعیت خاص مشاهده می‌شود یعنی مولکول H_2 در مرکز قرار می‌گیرد. با اینکه انرژی دافعه برای این حالت، کوچکتر از $N_{H_2}=15$ است، فضای بین مولکولی متوسط بزرگتر است. وجود مولکول H_2 در مرکز برای موارد $16-18$ N_{H_2} اتفاق می‌افتد و در حالت $19-23$ N_{H_2} دو اتم H_2 در مرکز قرار دارند که نتیجتاً فاصله متوسط H_2-H_2 در حالت $N_{H_2}=19$ بزرگتر از $N_{H_2}=18$ است.



شکل ۱۷- رابطه میانگین فاصله بین مولکولهای H_2 با تعداد مولکولهای H_2 موجود در فولرین [۱۴]

با مراجعه به شکل (۱۶) شاهد یک افت غیر منتظره در نیروی دافعه

نسبتاً قدرتمند گازها محسوب می‌شود) بوجود آمده است. در این میان، نانولوله‌های کربنی بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. نتایج بدست آمده بر روی نانولوله‌های تک دیواره و چند دیواره، بیانگر پایین بودن نسبی جذب هیدروژن بر روی آنهاست. علی‌رغم این موضوع، پتانسیل جذب بالای آنها (بالا بودن مقدار جذب به ازای واحد سطح ویژه) و نیز امکان دستیابی به ظرفیتهای بالاتر با انجام فرایندهای اضافی بر روی آنها، همچنان، نانولوله‌های کربنی را به عنوان گزینه‌ای مناسب در ذخیره‌سازی گاز هیدروژن معرفی می‌کند. از جمله این فرایندها می‌توان به اصلاح ساختار مولکولی نانولوله‌های کربنی به کمک برخی از مواد شیمیایی، آغشته‌سازی نانولوله‌ها با عناصر فلزی و انجام عملیات حرارتی بر روی آنها نام برد.



شکل ۱۸- نمودار تک‌دمای جذب هیدروژن بر روی کربن فعال ساخته شده از فولرین [۱۸]

در کنار نانولوله‌ها به عنوان مهمترین ترکیب کربنی نانو ساختار، موادی مثل نانوشیپوره‌ها و فولرین‌ها نیز در مطالعات ذخیره‌سازی هیدروژن مورد توجه قرار گرفته‌اند و نشان داده شده است که با استفاده از این ترکیبات نیز می‌توان به ظرفیتهای بالایی از ذخیره‌سازی هیدروژن دست یافت. ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در این مواد کربنی نانو ساختار نیز می‌تواند با انجام یک سری عملیات (مثل اکسیداسیون، حرارت دهی و آغشته‌سازی) به طرز قابل توجهی بهبود یابد.

به دما و فشار بالا نیاز باشد که فرایند را در عمل دچار مشکل خواهد کرد. برای رفع این مشکل استفاده از کاتالیزور، تغییر فاز واکنش و اصلاح ساختار الکترونی فولرین پیشنهاد می‌شود [۱۵]. تغلیظ فولرین با یونهای مختلف تأثیر زیادی بر ساختار الکترونی آن خواهد داشت که نتیجه آن افزایش ترکیب فولرین با هیدروژن است. انتقال بار آسان فلزات، به دلیل پایین آوردن انرژی فعالسازی، می‌تواند باعث معتدل شدن شرایط واکنش شود. آزمایش روی یونهای مختلف نشان می‌دهد که بیشترین درصد وزنی هیدروژن مربوط به سدیم با فرمول $\text{Na}_6\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ است که به حدود ۴ درصد وزنی در فشار ۱۵۰۰ psi و دمای 200°C می‌رسد. مشکل اساسی در استفاده از این روش برای ذخیره کردن هیدروژن، عدم برگشت پذیری کامل واکنش است. طبق مشاهدات، تنها ۱/۱ درصد وزنی از هیدروژن ذخیره شده در $\text{Na}_3\text{C}_{60}\text{H}_{33}$ را می‌توان در دمای 200°C تحت خلأ و بعد از حدود ۶ ساعت آزاد کرد. [۱۶]

۱۱- ذخیره‌سازی هیدروژن به کمک جاذب کربنی ساخته شده با فولرین

علاوه بر روشهای فوق الذکر، جذب فیزیکی مولکولهای هیدروژن بر سطح فولرین نیز می‌تواند سبب ذخیره گاز شود. به این منظور، با اعمال روشهای مرسوم در ساخت کربن‌های فعال، نوعی کربن فعال از مولکول فولرین ساخته شده است که در مقایسه با دیگر انواع کربن فعال از ویژگیهای منحصر به فردی برخوردار است. از جمله اینکه محصول بدست آمده سطح ویژه بسیار بالا ($3140 \text{ m}^2/\text{g}$)، توزیع اندازه حفرات مناسب (A ۲۰-۴) و حجم بالای این نانوحفرات ($0.92 \text{ cm}^3/\text{g}$) دارد و تقریباً خالص است [۱۷]. این محصول، توانایی جذب $35 \text{ Kg}/\text{m}^3$ هیدروژن را در دمای ۷۷ K و فشار ۲۵۰ psi دارد. در صورتی که در شرایط مشابه، بهترین کربن فعال تنها می‌تواند kg/m^3 ۱۲ هیدروژن جذب کند. نمودار تک‌دمای جذب هیدروژن بر روی این جاذب در دمای ۷۷ K در شکل (۱۸) رسم شده است. [۱۸]

۱۲- بحث و نتیجه‌گیری

همانطور که اشاره شد پس از کشف نانو ساختارهای جدید کربنی، چشم انداز روشنی در زمینه امکان دسترسی به ظرفیت جذب بالای گازها و از جمله هیدروژن نسبت به کربن فعال (که جاذب قدیمی و

- [1] M. R. Johnsona, S. Rolsa,b, P. Wassa, M. Murisc, M. Bienfaitc, P. Zeppenfeldd and N. Dupont-Pavlovskye, "Neutron diffraction and numerical modeling investigation of methane adsorption on bundles of carbon nanotubes", *Chemical Physics*, 293,217-230, (2003).
- [2] Sandeep Agnihotri, Mark. J. Rood and Massoud Rostam-Abadi, "Adsorption equilibrium of organic vapors on single-walled carbon nanotubes", *Carbon journal*, 43, 2379, (2005).
- [3] Li Zhou, Yaping Zhou and Yan Suna, "A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes international", *Journal of Hydrogen Energy*, 29, 475-479, (2004).
- [4] Qinyu Wang and J. Karl Johnson, "Optimization of carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Adsorption", *J. phys. chem. B*, 103, 4809-4813, (1999).
- [5] Yaping Zhou, Kui Feng, Yan Sun and Li Zhou, "Adsorption of hydrogen on multiwalled carbon nanotubes at 77 K", *Chemical Physics Letters*, 380, 529-529, (2003).
- [6] Chien-Hung Chena and Chen-Chia Huang, "Hydrogen storage by KOH-modified multi-walled carbon nanotubes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 237 – 246, (2007).
- [7] Eunjoo Yoo, Taichi Habe and Junji Nakamura, "Possibilities of atomic hydrogen storage by carbonnanotubes or graphite materials", *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 615-619, (2005).
- [8] Jung Hyun Cho and Chong Rae Park, "Hydrogen storage on Li-doped single-walled carbon nanotubes: Computer simulation using the density functional theory", *Catalysis Today*, 120, 407–412, (2007).
- [9] R. Deshpande, A. C. Dillon, A. H. Mahan, J. Alleman and S. Mitra, "Hydrogen adsorption in single-walled and multi-walled carbon nanotubes grown in a hot-wire CVD (Cat-CVD) reactor", *Thin Solid Films*, 501, 224 – 226, (2006).
- [10] A. Ans, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Izquierdo, B. Rubio, J. Jagiello, M. Thommes, J. B. Parra and M. T. Mart, "Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes", *Carbon Journal*, 42, 1243-1248, (2004).
- [11] Masaco Yudasaca, "Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Wall Carbon Nanohorns", *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer academic publishers, (2002).
- [12] David B. Geohegan, P. Hui Hu, Alex Puzetzy, Bin Zhao, David Styers-Barnett, Christopher M. Rouleau and Iliia Ivanov, "Hydrogen Storage Research at Oak Ridge National Laboratory ; Materials Science and Technology Division and the Center for Nanophase Materials Sciences Oak Ridge National Laboratory", Oak Ridge, TN; Project ID STP-12
- [13] W. C. Xua, K. Takahashia, Y. Matsuo, Y. Hattoria, M. Kumagaia, S. Ishiyama, K. Kaneko and S. Iijima, "Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, 121, (2006).
- [14] Y. X. Ren, T. Y. Ng and K. M. Liew, "State of hydrogen molecules confined in C₆₀ fullerene and carbon nanocapsule structures", *Carbon*, 44, 397–406, (2006).
- [15] Raouf O. Loutfy and Eugene M. Wexler, "Gas-phase Hydrogenation of fullerene", *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer academic publishers, (2002).
- [16] Raouf O. Loutfy and Eugene M. Wexle "Hydrogenation of alkali Metal-doped fullerene", *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer academic publishers, (2002).
- [17] Raouf O. Loutfy, Eugene M. Wexler and Weijiong Li; "Unique Fullerene-Based Highly Microporous Carbon for Gas Storage", *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer academic publishers, (2002).
- [18] Raouf O. Loutfy, A. Moravsky, A. Franco and E. Veksler; "Physical Hydrogen Storage on Nanotubes and nano carbon Materials", *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Kluwer academic publishers, (2002).