



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

## ذخیره سازی هیدروژن در نانولوله های کربنی

علیمراد رشیدی\*<sup>۱</sup>، فائقه اسلامی پور<sup>۲</sup>

۱. پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

۲. انجمن دانشجویی نانوتکنولوژی دانشکده فنی، دانشگاه تهران

E-Mail: [Rashidiam@ripi.ir](mailto:Rashidiam@ripi.ir)

### چکیده

بحث ذخیره سازی هیدروژن در تکنولوژیهای مختلف از اهمیت ویژه ای برخوردار است. یکی از بهترین روشهای ذخیره سازی هیدروژن استفاده از مواد جاذب می باشد، که نانولوله های کربنی یکی از گزینه های مناسب برای ذخیره سازی به با این روش می باشد. در این تحقیق، آزمایشهای ذخیره سازی هیدروژن روی نانولوله های ساخته شده به روش CVD انجام شده است. روشهای مختلف خالص سازی به منظور بهبود ظرفیت جذب صورت گرفت و میزان جذب ۱ درصد وزنی بدست آمد. پیش بینی می شود با بهبود مراحل خالص سازی بتوان به درصدهای بالاتری دست یافت.

**کلمات کلیدی:** نانولوله های کربنی، ذخیره سازی هیدروژن، رسوب گذاری بخار هیدروکربنها

## مقدمه

هیدروژن یک کاندید ایده آل به عنوان حامل انرژی ثانویه جهت توسعه انرژیهای تجدید پذیر سوختهای پاک می باشد در صورتیکه مشکل ذخیره سازی ارزان و ایمن آن حل گردد. این عنصر سبب تغییر رویه از موتورهای احتراق داخلی با بازدهی کم و آلوده کننده محیط زیست به ماشینهای بدون آلودگی می شود. هیدروژن می تواند از منابع انرژی تجدید پذیر تولید شود و بنا بر این تولید گازهای گلخانه ای را حذف می کند. همچنین انرژی ویژه بالا و دانسیته بسیار پایین از خصوصیات دیگر این ماده می باشد بنابراین برای استفاده از وزن بالایی از هیدروژن لازم است که این گاز را شدیداً فشرده کرد و تحت فشار نگهداری نمود. هیدروژن به سختی مایع می شود و برای مایع کردن آن علاوه بر فشار باید دما را تا  $20\text{K}$  کاهش داد که در این حالت هیدروژن مایع دانسیته بسیار کمی خواهد داشت.

عموماً هیدروژن به روشهای زیر ذخیره می گردد:

- فشرده سازی در مخازن
- ذخیره سازی به صورت مایع
- ذخیره سازی در فلزات به صورت هیدرید
- جذب فیزیکی روی مواد جامد

البته این روشها در حال تحقیق و بررسی است و هیچکدام هنوز کاملاً توسعه نیافته اند. در روش فشرده سازی نیاز به تانکهای بزرگ و سنگین می باشد که علاوه بر اشغال فضای زیاد هزینه ها نیز به شدت بالا می رود و همچنین بازدهی فرایند کاهش می یابد.

هیدروژن مایع نیز که نقطه جوش آن  $20\text{K}$  است همراه با خواص انقباض و انبساط نامطلوب منجر به بازدهی کمتر از روش قبلی می شود. هیدریدهای فلزی نیز نسبت به دمایی که نیاز دارند تا هیدروژن آزاد شود بازده انرژی پایینی دارند. عیب دیگر این سیستمها این است که انبساط و انقباض شبکه فلز هنگام آزاد شدن هیدروژن سبب تنش در فلزات می شود و همچنین ایمنی در این روش می تواند یک مساله جدی تلقی شود. ذخیره سازی بر مبنای پتانسیل جذب فیزیکی می تواند بازدهی انرژی بالاتری داشته باشد. نقطه جوش بسیار پایین هیدروژن آنرا ملزم می سازد که برای بدست آوردن مقدار کافی جذب در دمای  $70\text{K}$  جذب شود. هیدروژن جذب شده می تواند به سرعت و آسان با کمی تغییر در فشار و یا دما آزاد شود. بر خلاف هیدریدهای فلزی که برای آزاد کردن هیدروژن نیاز به شکستن پیوند می باشد که مستلزم صرف انرژی و هزینه بالا است در جذب فیزیکی هیچ پیوند شیمیایی شکسته نمی شود. مواد جاذب باید از نظر مکانیکی قوی بوده و ایمن، ارزان و سبک باشند. بدلیل اینکه نیروی بین ملکولی میان هیدروژن و جاذب از نوع فیزیکی است اثر متقابل تقریباً مشخص بوده و مقدار جذب هیدروژن در دما و فشار معین بستگی به مساحت سطح ساختار و قطر متوسط حفرات و تا حدی به طبیعت جاذب بستگی دارد. مزیت مهم این سیستمها این است که مواد جاذب می توانند از موادی که در طبیعت یافت می شوند و ایمن و بی خطر هستند انتخاب شوند. پس از کشف نانولوله های کربنی بررسی این مواد به عنوان جاذب هیدروژن بطور وسیع مورد توجه قرار گرفت.

نانو لوله های کربنی تک ورقه های گرافیتی هستند که به شکل استوانه پیچیده شده اند و دارای خواص ساختاری مکانیکی و الکتریکی فوق العاده ای هستند که ناشی از خواص ویژه پیوند های کربنی طبیعت شبه تک بعدی ساختمانی و تقارن استوانه ای آنهاست. قطر نانولوله های کربنی در حد چند نانومتر و طولشان حدود چند میکرومتر است و خواص آنها به الیاف گرافیتی ایده ال نزدیک است. دو ساختار مهم نانولوله ها شامل چند دیواره (MWNT) و تک دیواره (SWNT) می باشد.

SWNT استوانه های گرافیتی با قطر بین ۱ تا ۴ نانومتر هستند و MWNT شامل چند استوانه گرافیتی هم محور است که دیواره ضخیم تر داشته و با فاصله حدود ۳۴/۰ نانومتر از یکدیگر جدا شده اند. قطر خارجی این نانولوله ها ۲ تا ۲۵ نانومتر و قطر داخلی ۱ تا ۸ نانومتر است طول متوسط آنها نیز از میکرومتر تا سانتیمتر می باشد. نتایج حاصل از بررسی نانولوله ها به عنوان یک منبع ذخیره هیدروژن بطور وسیعی در مقالات ارائه شده است. هیدروژن می تواند در داخل نانولوله ها بوسیله جذب فیزیکی و شیمیایی ذخیره گردد. محاسبات نشان می دهند که ماکزیمم جذب هیدروژن به صورت شیمیایی حدود ۰/۵ درصد است و بیشتر آن از طریق جذب سطحی و با ایجاد نیروهای واندروالس بین اتمهای کربن و هیدروژن ذخیره می شود. آزمایشهای TPD نشان داده اند که ملکولهای هیدروژن زمانی که با سطح SWNT پیوند برقرار می کنند تجزیه نمی شوند و در واقع ارتباط بین ملکولهای H<sub>2</sub> و SWNT میانگینی بین جذب واندروالس و تشکیل پیوند شیمیایی است. این پدیده جذب سطحی با فشار برگشت پذیر است و در یک دمای مشخص مقدار گاز جذب شده تنها تابعی از فشار است و با کاهش آن فرایند دفع گاز انجام می شود.

نتایج جذب گزارش شده بسیار متفاوت است به طوری که از روی آنها نمی توان به یک نتیجه کلی رسید. این تفاوت در نتایج را میتوان به عوامل زیر نسبت داد :

اول اینکه نمونه ای از SWNT وجود ندارد که فاقد فرمهای دیگر کربن باشد، ثانیاً توزیع قطر نانولوله ها، اندازه دسته ها، شکل و جهت گیریهای لوله ها و نیز کنترلشان سخت است.

همچنین خطاهای کوچک کالیبراسیون در تکنیکهای جذب می تواند به طور گسترده روی نتایج نهایی تاثیر بگذارد و شرایط ترمودینامیکی گاز مثل وابستگی به دما و تاثیرات حرارتی زیاد دمای اتاق و در نهایتاً مقدار کم نمونه را نیز می توان نام برد. در ۱۹۹۷ Dillion et al [1] برای اولین بار خصوصیات عالی هیدروژن را در SWNT گزارش داد. نمونه های SWNT برای ده دقیقه در برابر گاز هیدروژن (P = ۴۰ kpa) در ۲۷۳ قرار داده و سپس تا ۱۳۳ K سرد می کنند. که با این روش ظرفیت ذخیره هیدروژن در محدوده ۵ تا ۱۰ درصد وزنی تخمین زده شده است. همچنین توسط این گروه یک تکنیک برای باز کردن لوله ها گزارش شده که در آن نمونه را در خلاء گاز زدایی می کنند در ۹۷۰ K و سپس در آب در محدوده ۳۲۵-۹۷۵ K اکسید می کنند، که بعد از این عملیات، TPD نمونه ۱۰ WT% هیدروژن خالص جذب شده را نشان می دهد.

Chamber [۲] نمونه هایشان را بوسیله تجزیه کاتالیستی CH<sub>4</sub> بدست آورده اند، که بعد از خالص سازی بیشتر ذرات کاتالیست خارج شده و آزمایشها ظرفیت ذخیره هیدروژن در نانولوله های کربنی را ۱/۲۶ درصد وزنی گزارش نمودند. البته باید خاطر نشان کرد که کسی نتوانسته برای بار دوم همین نتیجه را بدست آورد.

آزمایشهای دیگر این گروه ظرفیت جذب روی نمونه های Li-doped را ۲/۵ درصد وزنی (۱ atm و  $200^{\circ}\text{C}$  - ۴۰۰) نشان می دهد .

Nutzenadel et al [۳] خصوصیات جذب هیدروژن در نانولوله ها را در دمای اتاق (۲۹۸ K) در یک سیستم الکتروشیمیایی بررسی کرده است و ماکزیمم ظرفیت دفع را ۰/۴۱ درصد وزنی بدست آورده.

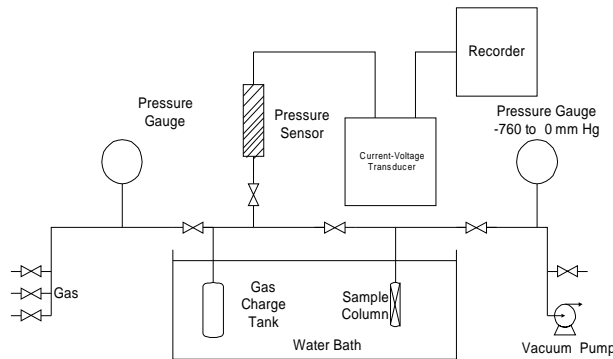
Ye et al جذب را روی نمونه ها با سطح ویژه  $285 \text{ m}^2/\text{g}$  در دمای ۸۰ K و فشار ۰/۳۲ Mpa بررسی کرده که نتیجه بدست آمده  $H/C = 0/04$  بوده است، که در جذبهای بعدی ایزوترم جذب به فشارهای بالاتر تغییر مکان داده و نسبت H/C در ۱۲ Mpa به ۰/۸ رسیده است.

Liu et al [۵] با بکارگیری فشار بالای هیدروژن (۱۲ Mpa) در دمای اتاق (۲۹۸ K) به ماکزیمم جذب ۴/۲ درصد وزنی رسیده اند .

Chen et al [۶] ماکزیمم جذب ۱۴ تا ۲۰ درصد وزنی را برای نمونه های MWNT نشانده شده با لیتیم و پتاسیم در فشار ۰/۱ Mpa گزارش داده اند. نتایج Ekland و Williams [۷] میزان جذب هیدروژن را از ۱/۴ درصد وزنی ( $P = \text{Mpa}$  و  $T = 300 \text{ K}$ ) تا ۹/۶ درصد وزنی ( $T = 77 \text{ k}$  و  $P = 10 \text{ MPa}$ ) نشان می دهد. با توجه به تفاوتهای فاحش در میزان جذب های گزارش شده این تحقیق به منظور تعیین میزان ظرفیت جذب هیدروژن در نانو لوله های کربنی انجام شده است .

### سیستم آزمایشگاهی

اندازه گیری جذب هیدروژن در دستگاهی مطابق با شکل ۱ صورت گرفته است. جرم مشخصی از نمونه در حدود ۱ گرم در داخل محفظه دستگاه قرار گرفته و محفظه به دستگاه متصل می گردد. سپس کل سیستم تحت خلاء قرار گرفته و محفظه محتوی نمونه تحت خلاء برای مدت ۲/۵ hr در دمای حدود  $250^{\circ}\text{C}$  به منظور دفع کلیه گازهای جذب شده بر روی آن حرارت می بیند (در این شرایط شیر V.1 بسته است). سپس شیرهای V.3 و V.4 بسته شده و گاز مورد بررسی از کپسول و از طریق شیرهای V.1 و V.2 وارد مخزن گاز دستگاه می گردد. به منظور انجام آزمایش در شرایط دمایی ثابت، مخزن گاز و محفظه نمونه در یک حمام با دمای ثابت  $29^{\circ}\text{C}$  قرار داده می شود. پس از برقراری تعادل گرمایی، نخست فشار اولیه گاز توسط سنسور فشار قرائت می گردد و سپس با بستن شیر V.1 و باز کردن شیر V.2 و باز کردن شیر V.3 به گاز اجازه ورود به محفظه محتوی نمونه داده می شود. از همین لحظه تغییرات فشار گاز درون سیستم با زمان قرائت می شود و تا رسیدن به حالت تعادل و ثابت ماندن فشار باگذشت زمان ادامه می یابد. آزمایش فوق برای گاز هلیوم بعنوان شاهد تکرار می گردد. انجام آزمایش با گاز هلیوم آن بخش از میزان افت فشار را که بعلت انبساط گاز در سیستم پس از باز کردن شیر V.3 رخ میدهد نشان میدهد و چون این میزان افت فشار ارتباطی با جذب گاز ندارد، مقدار آن باید در هر آزمایش از کل کاهش فشار ملاحظه شده کسر شود .



شکل ۱- سیستم آزمایشگاهی تعیین ظرفیت جذب

با استفاده سیستم آزمایشگاهی فوق الذکر، نانو لوله های کربنی که به روش رسوب گذاری بخار هیدروکربنها (CVD) سنتز شده، مورد آزمایش قرار گرفت. ابتدا پایه کاتالیست با مراحل شستشو و خشک کردن حذف گردید که برای حصول اطمینان از حذف کامل پایه کاتالیستها، آزمایشهای X-RD و SEM روی نمونه ها انجام گرفت.

### بحث و نتیجه گیری

نمونه تهیه شده مورد آزمایش جذب قرار گرفت که در این مرحله به علت وجود ذرات فلز در دهانه نانولوله ها میزان جذب آن ناچیز بود. به منظور افزایش جذب روشهای خالص سازی زیر جهت حذف ذرات فلز صورت پذیرفت:

خشک کردن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ، اکسیداسیون با  $\text{H}_2\text{O}_2$  به مدت سه ساعت و همچنین رفلاکس با HCL به مدت ۱۸ ساعت. پس از انجام این عملیات، میزان ظرفیت ذخیره سازی نمونه خالص شده حدود ۱ wt% بدست آمد. لازم به ذکر است که غیر از روشهای گفته شده در بالا، روشهای خالص سازی دیگری نیز تحت بررسی است. نتایج بدست آمده از مراحل مختلف خالص سازی، وابستگی بسیار زیاد ظرفیت ذخیره هیدروژن را به میزان خلوص نمونه نشان می دهد. از آنجاییکه فضای داخلی نانولوله ها بیشترین پتانسیل را برای جذب داراست، لذا خارج ساختن ذرات فلز و باز کردن دهانه آنها، میزان ظرفیت را به میزان قابل توجهی افزایش می دهد. لذا عملیات خالص سازی مثل شستشو با اسید و یا سانتریفوژ، با حذف ذرات فلز، سطح داخلی نانولوله ها را در معرض گاز هیدروژن قرار داده و ظرفیت جذب را افزایش می دهد.

همچنین اکسیداسیون با عوامل مختلف مانند  $\text{H}_2\text{O}_2$  باعث حذف کربن آمورف و ساختارهای دیگر کربن می شود که در این روش نیز نمونه با حصول خلوص بیشتر، میزان هیدروژن بیشتری ذخیره می کند. روشهای خالص سازی دیگری نیز مانند روش cutting که با کوتاه کردن طول نانولوله ها، فضای داخل آنها را بیشتر در معرض جذب گاز قرار می دهد.

و روشهای ball milling و ultrasonication وجود دارند که در حال بررسی است و پیش بینی می شود که با خالص سازی بیشتر نمونه ها، تاثیر بسزایی بر ظرفیت ذخیره سازی نانو لوله های کربنی داشته باشند و میزان جذب بالایی بدست می آید.

## مراجع و منابع

1. A.C. Dillon, K.M.Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune.
2. A.Chambers, C.Park, R.Terry, K.Baker, N.M.Rodriguez, J.Phys. Chem. B 102(1998), pp. 4253-4256.
3. Ch. Nutzenadel, A. Zuttel,D. Chartouni, L Schlapbach, Electrochemical and Solid State Letters 2, lss. 1(1999), pp.30-32.
4. Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham,B.Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D.Colbert, K. A. Smith, R.E. Smalley, Applied Physics Letters 74,lss. 16(1999), pp. 2307-2309.
5. C.Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, Science 286 (1999), pp. 1127-1129.
6. P.Chen, X.Wu, J. Lin, K.L. Tan, Science 285(1999), pp. 91-93.
7. K. A. Williams, P. C. Eklund, Chemical Physics Letters 320 (2000), 352-358.