

## سنتز و شناسایی شبکه آلی فلزی MOF-199 اصلاح شده با Pd/SWCNTs به منظور افزایش جذب گاز هیدروژن در دمای محیط

مجتبی فریادرس<sup>۱\*</sup>، عباس عبدالملکی<sup>۲</sup>، حنیف کازرونی<sup>۳</sup> و سکینه ماندگارزاد<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۳- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

۴- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی، گروه شیمی، دانشگاه مازندران، بابل، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۳، بازنگری اول: شهریور ۱۳۹۳، بازنگری دوم: آبان ۱۳۹۳، پذیرش: آذر ۱۳۹۳

**چکیده:** در این مطالعه، ترکیب شبکه آلی فلزی MOF-199 به عنوان جاذب گاز هیدروژن بر اساس روش جذب سطحی به کار گرفته شد. نانو ساختار به دست آمده با نانوذرات پالادیم کاهش داده شده بر روی نانولوله‌های کربنی تک دیواره، به منظور افزایش ظرفیت جذب هیدروژن در دمای محیط اصلاح شد و سپس ترکیب اصلاح شده به وسیله روش‌های XRD، SEM، BET و TGA شناسایی شد. میزان ظرفیت جذب هیدروژن بر روی ترکیب سنتز شده با روش حجم سنجی در دمای ۲۹۸ K و فشار ۱۵ bar اندازه‌گیری شده است. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که ظرفیت جذب ترکیب MOF-199 پس از اصلاح شدن با Pd/SWCNT حدود ۹۰٪ افزایش یافته است.

**واژه‌های کلیدی:** شبکه آلی فلزی، MOF-199، نانوذرات پالادیم، نانولوله‌های کربنی تک دیواره، جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن

### مقدمه

منظور ذخیره‌سازی گاز هیدروژن، روش‌های فشرده‌سازی گاز در سیلندرهای تحت فشارهای بالا، مایع‌سازی آن، روش جذب سطحی بر روی ترکیبات جامد بر اساس هیدریدهای فلزی و جذب فیزیکی بر روی مواد متخلخل توسط پژوهشگران به کار گرفته شده است [۳، ۴ و ۵]. در این میان روش جذب سطحی بر اساس جذب سطحی فیزیکی به دلیل سینتیک جذب سریع و برگشت پذیری فرایند جذب در شرایط متعادل، به منظور کاربرد

منابع محدود سوخت‌های فسیلی و تاثیرات نامطلوب زیست محیطی آن‌ها، نیاز به استفاده از منابع تجدید پذیر و پاک را آشکار کرده است. در حال حاضر هیدروژن تنها گزینه حامل انرژی پاک با دارا بودن انرژی شیمیایی بالا و وزن سبک است. تنها محدودیت پیش روی کاربردی شدن این گاز به عنوان سوخت اتومبیل، مساله ذخیره‌سازی آن در مقیاس انبوه است [۱ و ۲]. در این راستا به

تخلخل‌های حدود ۰٫۹ تا ۰٫۳۵ nm را پر می‌کند. زیرا تخلخل‌های کوچکتر به دلیل قابلیت بالای همپوشانی دو دیواره مقابل، تمایل بیشتری برای جذب هیدروژن دارند. افزون بر این حضور مکان‌های باز فلزی فراوان در MOF-199 توانایی جذب سطحی  $H_2$  در فشارهای پایین و دمای ۷۷ K را بهبود می‌بخشد [۱۷].

متاسفانه در حالی که MOF-199 ظرفیت ذخیره‌سازی بالایی را در دماهای پایین برای هیدروژن نشان دارد (۵٫۷٪wt در ۷ MPa) اما این مقدار کمتر از ۱٪wt در دمای محیط است [۱۸]. این عملکرد ضعیف در ۲۹۸ K از طریق برهمکنش‌های ضعیف (۳ تا  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) بین مولکول هیدروژن و شبکه MOF-199 توجیه می‌شود. یکی از راه‌های افزایش برهمکنش بین هیدروژن و ماده جاذب استفاده از نانوذرات مانند پالادیم است. لذا در این پژوهش به منظور افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی این شبکه، ذرات پالادیم ابتدا بر روی یک پایه نانولوله کربنی تک دیواره کاهش یافته و سپس این ساختار در شبکه MOF-199 در حین سنتز آن وارد می‌شود. مشخصات ساختاری کامپوزیت سنتز شده با استفاده از روش‌های XRD، SEM، BET و TGA شناسایی می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از این ساختار در مقدار بهینه موجب افزایش جذب هیدروژن می‌شود. زیرا نانوذرات پالادیم موجب اثر سرریز شدن هیدروژن و بهبود ویژگی‌های لازم برای افزایش جذب در کامپوزیت سنتز شده مشاهده می‌شود.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

واکنشگرهای مصرفی در این مطالعه شامل مس‌نیترات سه آبه  $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ ،  $3-5$  بنزن تری کربوکسیلیک اسید  $(H_3BTC)$ ، پالادیم کلرید  $(PdCl_2)$ ، هیدرازین، نانولوله کربنی تک دیواره (SWCNTs) و اتانول که همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شد. آب یون‌زدایی شده نیز از دستگاه موجود در آزمایشگاه تهیه شده است.

دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی ساختاری جاذب‌های سنتز شده شامل دستگاه وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، دستگاه

سیار این گاز مورد توجه واقع شده است. لذا جاذب‌های متفاوتی از جمله زئولیت‌ها [۶]، ترکیبات کربنی [۷] و ساختارهای شبکه‌های آلی فلزی [۸ و ۹] (MOFs) به منظور جذب و ذخیره‌سازی گاز هیدروژن به کار رفته‌اند. در این میان شبکه‌های آلی فلزی جاذب‌های ایده‌آل تری برای ذخیره‌سازی محسوب می‌شود. زیرا دارای مساحت سطح بالا، اندازه تخلخل در حد کمتر از ۲ nm، سایت‌های غیر اشباع فلزی و قابلیت کنترل اندازه تخلخل در حد ابعاد مطلوب برای برهمکنش بهتر با گاز هیدروژن، هستند. شبکه‌های آلی فلزی ترکیباتی هستند که حاصل پیوند کووالانسی یون‌های فلزی با لیگاندهای آلی آروماتیک بوده که نتیجه‌ی آن تشکیل ساختار خوشه‌ای متخلخل با مساحت سطح بالاست [۱۰].

بررسی حاضر بر روی یک نوع شبکه آلی فلزی شناخته شده مس (II) و لیگاند  $3,5$ -بنزن تری کربوکسیلات است که به عنوان Cu-BTC یا MOF-199 شناخته می‌شود. این ترکیب ساختار بلوری مکعبی سه‌وجهی دارد که از واحدهای تتراکربوکسیلات مس دیمر شده به دست می‌آید [۱۱]. هر اتم مس با ۴ اتم اکسیژن از لیگاند  $3,5$ -بنزن تری کربوکسیلات (BTC) و یک مولکول آب پیوند کووالانسی ایجاد می‌کند. این طرح ساختاری ویژه MOF-199 دارای دو نوع توزیع اندازه حفرات به همراه مکان‌های فلزی غیر اشباع کئوردیناسیونی است [۱۲]. تخلخل‌های مربعی شکل آبدوست با ابعاد حدود ۰٫۹ nm که از ۱۲ واحد زیر مجموعه‌ای  $Cu_2(COO)_4$  تشکیل شده است، هشت وجهی تشکیل می‌دهند. دومین سامانه تخلخل با گوشه‌های چهار وجهی و با ابعاد حدود ۰٫۵ nm، از چهار حلقه بنزنی که در سطح داخلی جای گرفته است، تشکیل شده است. این پاکت‌های افزوده شده با پنجره‌های سه گوشه‌ای در حدود ۰٫۳۵ nm قابل دسترس است [۱۳].

در طول دهه گذشته شبکه MOF-199 در فرایندهای جذب و جداسازی گاز به خصوص ذخیره‌سازی هیدروژن [۱۴، ۱۵ و ۱۶] در دمای محیط و دمای سرمایشی مورد مطالعه واقع شده است. دلیل انتخاب این شبکه آلی فلزی به عنوان جاذب هیدروژن، حضور سایت‌های غیر اشباع  $Cu^{2+}$  و فراوانی میکرو تخلخل‌ها در ابعاد ۰٫۳۵ و ۰٫۵ و ۰٫۹ نانومتر است. مولکول هیدروژن خیلی سریع

*Pd/SWCNTs@ MOF-199* سنتز نانوکامپوزیت

برای تهیه این ترکیب، از روش به کار رفته توسط پارک برای هیبرید MOF-5 با نانولوله کربنی استفاده شد [۱۹ و ۲۰]. برای فرایند هیبرید شدن دو ساختار با نسبت وزنی wt% ۱۰ از نانولوله کربنی حاوی پالادیم بر روی شبکه MOF-۱۹۹ از روش گرمایی با وارد کردن Pd/SWCNT در ساختار شبکه در حین فرایند تشکیل شبکه استفاده شد. برای این منظور ۲/۳۲ g از مس نیترات سه آبه را در ۲۴ ml آب یونی زدایی شده حل و به آن ۱/۴۱۴ g ترکیب H<sub>3</sub>BTC محلول در ۲۴ ml اتانول، افزوده شد. مخلوط به مدت ۲۰ min بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. سپس مقدار ۰/۱ g از ترکیب Pd/SWCNTs به آن افزوده شده و به مدت یک شبانه روز در دمای محیط روی همزن هم زده شد. مخلوط به دست آمده به اتوکلاو تفلونی با پوشش فولاد ضد زنگ منتقل و در کوره با دمای ۱۲۰ °C به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. در نهایت رسوب به دست آمده صاف شده و با آب یون زدایی شده جوشان و استون شست و شو داده شد و سپس در آون خلاء با دمای ۱۰۰ °C به مدت ۴ ساعت خشک شد.

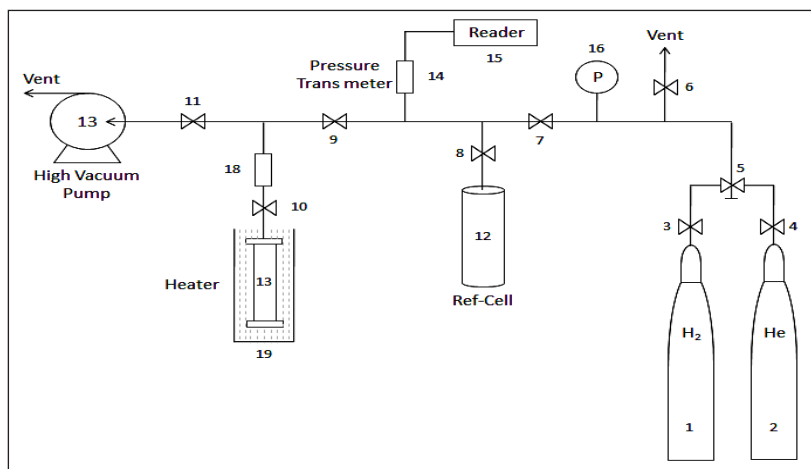
*روش اندازه گیری جذب گاز هیدروژن*

به منظور بررسی مقدار جذب هیدروژن بر روی ماده Pd/SWCNTs از روش حجم سنجی سیورت (شکل ۱) استفاده شد. در آغاز آزمایش باید جاذب آماده سازی شود یعنی باید از وجود

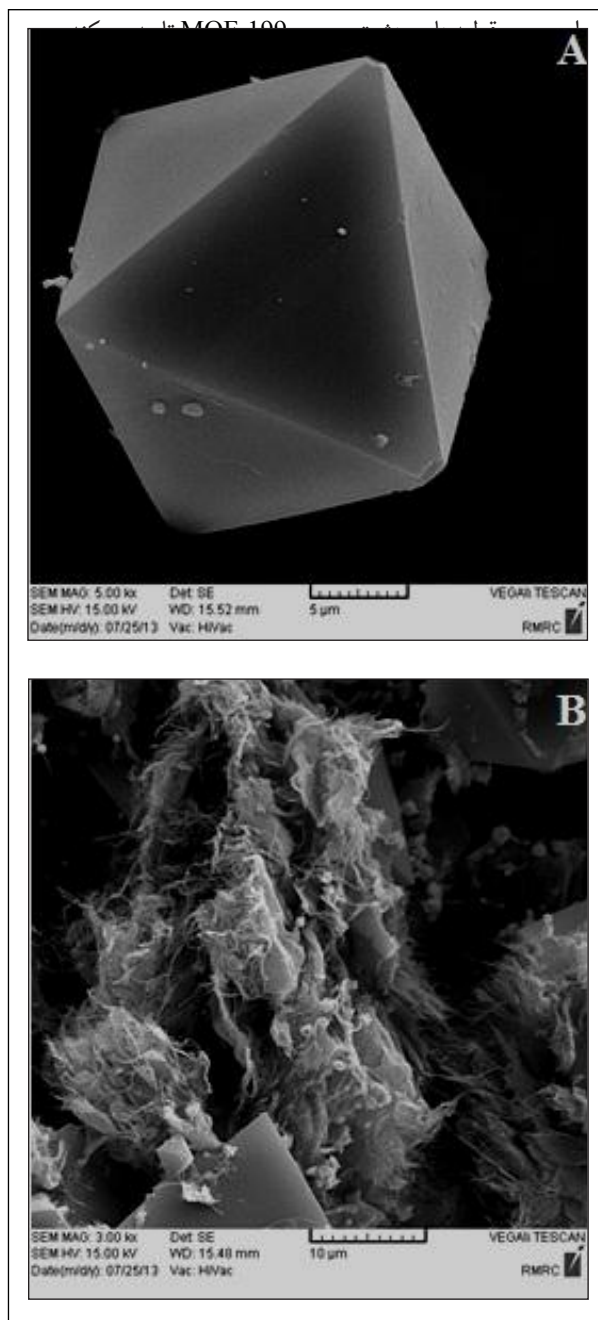
پراش پرتو ایکس (مدل PHILIPS 1830)، دستگاه اندازه گیری جذب و واجذب نیتروژن (مدل ASAP 2010)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل PHILIPS XL30) است. برای اندازه گیری میزان جذب از دستگاه حجم سنجی بر اساس طرح سیورت استفاده شده است.

*روش بارگذاری نانو ذرات پالادیم بر روی نانولوله های کربنی تک دیواره (SWCNT)*

برای این منظور نانولوله های کربنی تک دیواره (با خلوص ۹۵٪) تهیه شده و پس از چند مرحله اسید شویی با محلول ۵ مولار نیتریک اسید خلوص آن افزایش یافت. ابتدا مقدار ۰/۱۶ g از پالادیم کلرید در ۵ ml اتانول ریخته و ۰/۱ g از نانولوله کربنی تک دیواره خالص شده به آن افزوده شد. مخلوط به دست آمده در حمام فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه گذاشته شد تا پراکندگی مورد نظر به دست آید. در مرحله بعد، به این مخلوط در حال همزدن، حدود ۱ ml هیدرازین به صورت قطره قطره تحت اتمسفر نیتروژن افزوده شد. سپس با محلول NaOH با غلظت ۱ مولار pH در حدود ۹ تنظیم شد. برای کاهش کامل حالت اکسایش پالادیم، مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ °C بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. در پایان رسوب به دست آمده در آون با دمای ۱۰۰ °C به مدت ۴ ساعت خشک شد. فراورده های به دست آمده، Pd/SWCNT نامگذاری شد.



شکل ۱ شماتیک دستگاه اندازه گیری گاز به روش حجم سنجی



شکل ۲ تصویرهای SEM  
MOF-199 (A) و Pd/SWCNTs@MOF-199 (B)

هر گونه گاز که ممکن است در شرایط محیطی جذب کرده باشد، تمیز شود تا جاذب برای انجام فرایند جذب سطحی آماده شود. از این رو، مقدار ۰/۵ گرم جاذب درون مخزن جذب ریخته و به دستگاه متصل شد و شیرهای شماره ۹، ۱۰ و ۱۱ باز شده و بقیه شیرها بسته شد. سپس مخزن جذب درون حمام شن قرار داده شد و دمای آن در  $120^{\circ}\text{C}$  تنظیم شد. پس از ثابت شدن دما پمپ خلاء روشن و تحت این شرایط به مدت ۳ ساعت نگه داشته شد تا در اثر حرارت و شرایط خلاء گازهای باقی مانده درون حفره‌های جاذب به طور کامل خارج شوند. پس از پایان مدت مذکور ابتدا شیرهای شماره ۱۰ و ۱۱ بسته شده و سپس پمپ خلاء و حمام خاموش شد. در این شرایط مخزن جذب آرام آرام با دمای محیط به تعادل رسید و سرانجام جاذب که تحت شرایط خلاء نگه داشته بود آماده استفاده در فرایند جذب سطحی شد.

از آن جایی که مقدار جذب گاز هلیوم به وسیله جاذب ناچیز است، از این گاز جهت اندازه‌گیری حجم فضای خالی (حجم فضای مرده مخزن جذب و حجم تخلخل جاذب) استفاده می‌شود.

## نتیجه‌ها و بحث

### نتیجه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی

ریخت‌شناسی سطح جاذب‌های سنتز شده با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. در تصویر SEM نمونه سنتزی (شکل ۲-A) هشت وجهی‌های منظمی مشاهده می‌شود. ریخت ترکیب MOF-199 به شدت به دمای سنتز وابسته است. در مطالعات پیشین، در دماهای پایین، ذرات به صورت مکعبی گوشه‌دار نشان داده شده‌اند [۱۶]. در حالی که با افزایش دما به حالت هشت وجهی‌های منظم مشاهده می‌شوند. هم چنین عدم حضور فازهای دیگر بجز قطعه‌های MOF-199 سنتز شده در شکل، نشان دهنده شست‌وشوی مناسب فرآورده، حذف کامل مواد واکنش نداده و خلوص ترکیب MOF-199 سنتز شده است. در شکل ۲-B تصویر SEM جاذب MOF-199 پس از اصلاح با Pd/SWCNT ارائه شده است. این تصویرها قرار گرفتن لوله‌های بلند نانولوله‌های کربنی

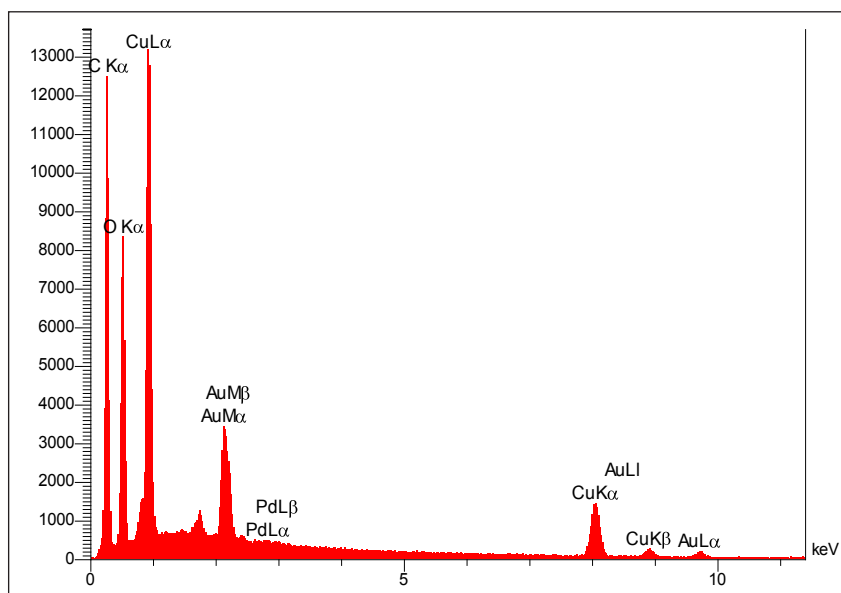
تجزیه EDX

نتیجه‌های بررسی وزن‌سنجی گرمایی (TGA) پایداری گرمایی MOF-199 با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی وزن‌سنجی گرمایی (TGA) تحت اتمسفر هوا در شکل (A-5) ارائه شده است. نمودار TGA نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده تا دمای  $300^{\circ}\text{C}$  پایدار است. کاهش وزن در دو مرحله مشاهده شده است: نخستین مرحله در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $180^{\circ}\text{C}$ ، مربوط به خروج مولکول‌های آب موجود در تخلخل و مولکول‌های حلال به دام افتاده حین سنتز ترکیب است و در این مرحله کاهش  $22.15\%$  در وزن مشاهده شده است و در مرحله دوم تخریب گروه‌های OH و تجزیه بخش‌هایی از اسکلت آلی جاذب در  $300^{\circ}\text{C}$  تا  $320^{\circ}\text{C}$  اتفاق افتاده است که کاهش  $46.50\%$  در وزن جاذب را نشان داده است. اکسیدهای مس احتمال دارد در دماهای بالاتر به عنوان فراورده پایدار و نهایی به‌دست آید. نمودار TGA این ترکیب پایداری به نسبت پایین شبکه‌های آلی فلزی را به دلیل داشتن بخش‌های آلی در چارچوب ساختاری آن‌ها تایید می‌کند. شکل B-5 نمودار TGA ترکیب کامپوزیت شده را ارائه می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اصلاح شبکه توسط Pd/SWCNTs موجب افزایش اندکی در پایداری گرمایی جاذب شده است. این مقدار افزایش ناشی از حضور نانولوله‌های کربنی آب‌گریز است.

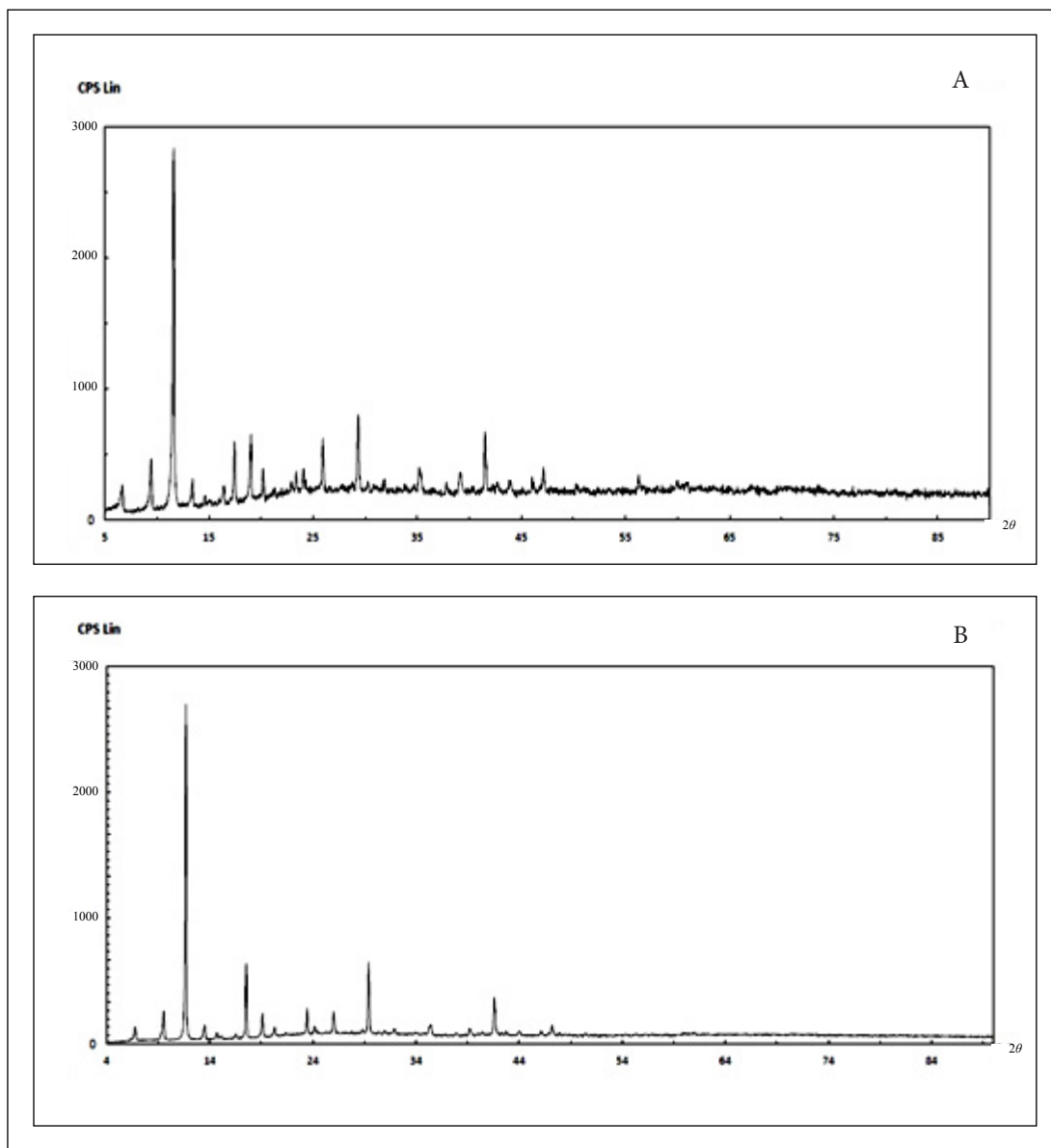
شکل ۳ طیف EDX مربوط به جاذب هیبرید شده را نشان می‌دهد. تجزیه عنصرهای انجام شده با روش EDX حضور فلزهای مس و پالادیم با درصدهای  $90\%$  و  $10\%$  را تایید کرد که با نسبت نانولوله‌های کربنی حاوی پالادیم به شبکه آلی فلزی MOF-199 در طی سنتز کامپوزیت مورد نظر هم‌خوانی دارد. شایان ذکر است که پیک عنصر طلا مربوط به پوشش طلا در مرحله آماده‌سازی نمونه برای گرفتن تصویرهای SEM است.

#### نتیجه‌های پراش پرتو ایکس

شکل A-4 الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب MOF-199 را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه  $2\theta$  حدود  $10^{\circ}$  تا  $20^{\circ}$  نشان دهنده ساختار بلوری مکعبی MOF-199 است که با الگوی ارایه شده در مطالعات پیشین مطابقت دارد [21]. شکل (B-4) الگوی XRD جاذب اصلاح شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که افزودن Pd/SWCNTs موجب تغییر ساختار بلوری MOF-199 نشده است، زیرا پیک در  $2\theta$  حدود  $11.68^{\circ}$  که شدیدترین پیک شبکه  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  و مربوط به انعکاس (222) است، تغییر نکرده است.



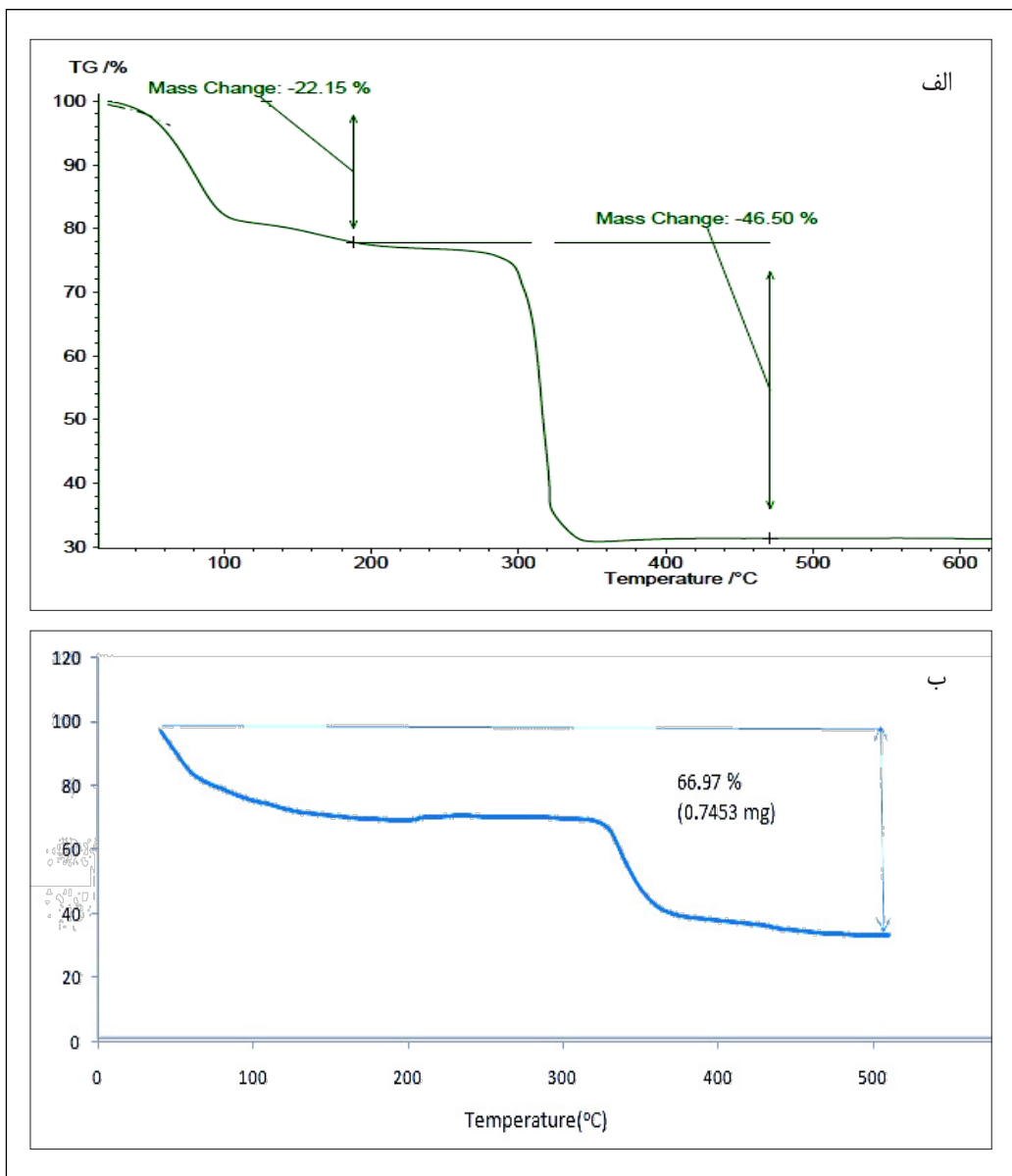
شکل ۳ طیف EDX نمونه هیبرید شده MOF-199 با نانولوله‌های کربنی تک دیواره حاوی پالادیم



شکل ۴ الگوهای XRD نمونه MOF-199 (A) و Pd/SWCNTs@MOF-199 (B)

نسبی نزدیک به ۱ مقداری افزایش در میزان جذب مشاهده می‌شود که دلیل تراکم در تخلخل‌های موجود در شبکه در فشارهای نسبی بالا است. پر شدن اولیه تخلخل‌ها، در فشارهای نسبی پایین در مقیاس لگاریتمی نشان دهنده کوچک بودن تخلخل‌ها و همچنین برهمکنش موثر بین ماده جاذب و گاز  $N_2$

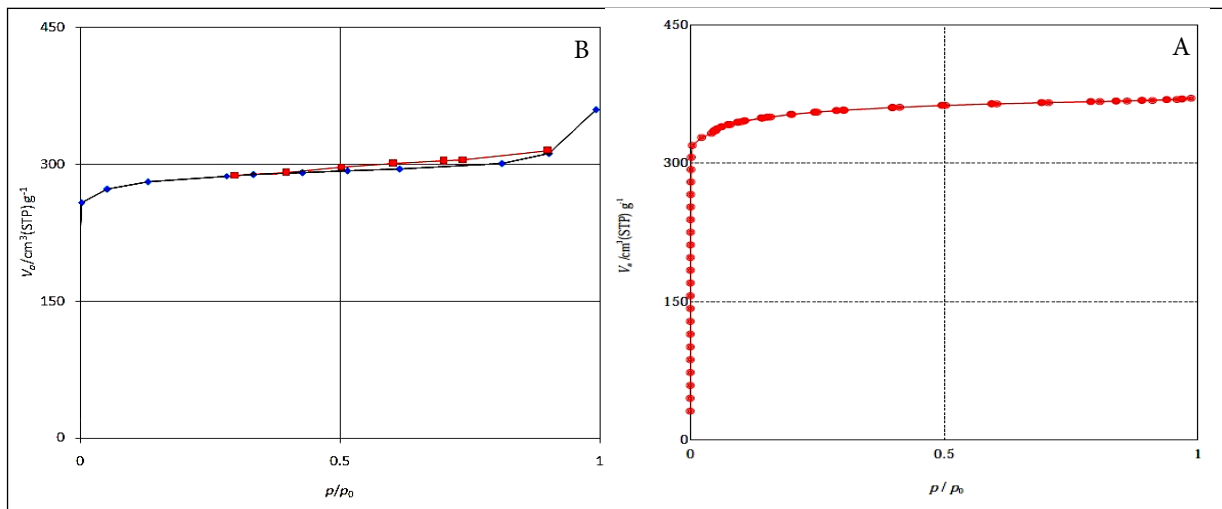
بررسی نمودارهای همدمای جذب و واجذب نیتروژن شکل A-۶ نمودار همدمای جذب و واجذب  $N_2$  جاذب MOF-199 را ارائه می‌دهد، که با نمودار همدمای نوع I طبقه‌بندی آیوپاک مطابقت دارد. اشباع شدن در فشارهای نسبی پایین، تاییدی بر میکرو پور بودن نمونه است. اما در فشارهای



شکل ۵: نمودار وزن سنجی گرمایی نمونه‌های MOF-199 (A) و Pd/SWCNTs@MOF-199 (B)

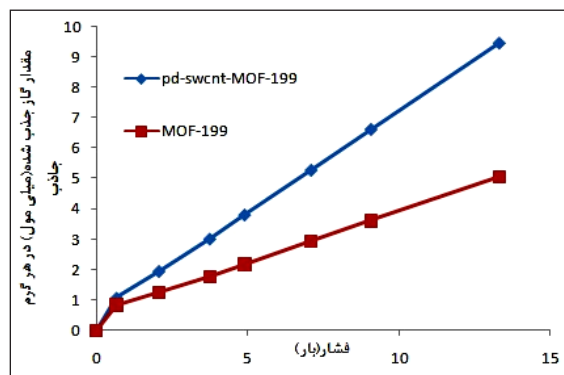
دمای جذب و واجذب  $N_2$  نمونه اصلاح شده را ارایه می‌کند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد در اثر اصلاح با پالادیم ساختار میکرو متخلخل جاذب حفظ شده است، اما همان‌طور که انتظار می‌رود در اثر اصلاح، مساحت سطح مقداری کاهش یافته است.

این برهمکنش میان ممان چهارقطبی  $N_2$  و سایت‌های کاتیونی در شبکه آلی فلزی، موجب افزایش برهمکنش جذب شونده و جاذب می‌شود. به خاطر همین برهم‌کنش‌ها، پر شدن تخلخل‌های ۰٫۵ تا ۱ nm با گاز نیتروژن در فشارهای خیلی پایین اتفاق می‌افتد [۱۸]. شکل B-۶ نمودارهای هم



شکل ۶ نمودار جذب و واجذب N<sub>2</sub> در دمای ۷۷ K برای نمونه‌های MOF-199 (A) و Pd/SWCNTs@MOF-199 (B)

شونده را بیان می‌کند.



شکل ۷ نمودارهای هم‌دمای جذب گاز هیدروژن در دمای ۲۹۸ K و فشار ۱ بار تا ۱۵ bar بر روی نمونه‌های MOF-199 و Pd/SWCNTs@MOF-199

نتیجه‌ها نشان داد که مقدار جذب هیدروژن از مقدار ۵ mmol/g (۱ wt%) با شبکه MOF-199 اصلاح نشده به مقدار ۹٫۵ mmol/g (۲ wt%) به وسیله‌ی جذب اصلاح شده با Pd/SWCNTs ارتقاء یافته است. که این مقدار نسبت به مطالعات پیشین افزایش قابل توجهی را نشان داده است [۲۳ و ۲۴]. شبکه‌های آلی فلزی MOF-199 به دلیل دارا بودن حفرات مناسب جذب گاز گزینه مناسبی برای جذب است. اما می‌توان با وارد کردن نانوذرات به داخل شبکه آلی فلزی که بتوانند فشار هیدروژن و در نتیجه جذب را در داخل حفرات بالا ببرند جذب را بالا برد. این افزایش ناشی از نقش نانو ذرات پالادیم بوده که ذرات

جدول ۱ اطلاعات مربوط به مساحت سطح جذب، حجم تخلخل و میانگین اندازه حفرات را برای جذب سنتز شده نشان می‌دهد. حجم تخلخل بالا، توزیع اندازه حفرات نزدیک به قطر سینتیکی مولکول هیدروژن موجب شده است که جذب سنتز شده کارایی مطلوبی در جذب گاز هیدروژن داشته باشد.

جدول ۱ اطلاعات ساختاری حفرات جذب MOF-199 و Pd/SWCNTs@MOF-199

حجم مخخلل ها	میانگین اندازه حفره‌ها	مساحت سطح	نمونه
۰٫۵۷	۱٫۷	۱۳۷۰	MOF-199
۰٫۵۵	۲	۱۱۲۶	Pd/SWCNTs@MOF-199

نتیجه‌های آزمون جذب گاز هیدروژن بر روی MOF-199 و Pd/SWCNTs@MOF-199

شکل ۷ مقایسه‌ای از نمودارهای هم‌دمای تعادلی جذب گاز هیدروژن در دمای ۲۹۸ K بر روی جذب MOF-199 و Pd/SWCNTs@MOF-199 را ارائه می‌کند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مقدار جذب روند به تقریب خطی با فشار تعادلی برای جذب سطحی تک لایه دارد که از مدل نوع هنری. تبعیت می‌کند [۲۲]. این مدل برهم‌کنش‌های ضعیف بین جاذب و جذب



نتیجه‌های میزان جذب کمی را برای این ماده در دمای محیط نشان داده است. لذا استفاده از نانوذرات پالادیم کاهش یافته بر روی نانو لوله کربنی تک دیواره که در حین سنتز شبکه MOF-199 به آن افزوده شده است، موجب افزایش قابل توجهی در نتایج اندازه‌گیری جذب گاز هیدروژن به روش حجم سنجی در فشار ۱۵ bar و دمای محیط شد. این نتایج مطلوب را می‌توان به اثر سر ریز شدن هیدروژن با نانوذرات پالادیم و همچنین اثر نانولوله‌های کربنی در جذب هیدروژن اشاره کرد. هر چند این مقدار جذب از مقدار مطلوب از سوی سازمان انرژی آمریکا کمتر است، اما نتیجه قابل قبولی برای جذب گاز هیدروژن در دمای محیط است که می‌تواند پژوهش‌های بیشتری را در این زمینه به دنبال داشته باشد.

هیدروژن مولکولی را طی فرایند سر ریز شدن هیدروژن به هیدروژن اتمی تبدیل می‌کنند که فرایند جذب اتم‌ها نسبت به مولکول هیدروژن آسان‌تر بوده و از این طریق ظرفیت جذب  $H_2$  در دمای محیط افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد و از طرفی استفاده از نانو لوله‌های کربنی که خود به عنوان جاذب هیدروژن عمل کرده و هم چنین پایداری گرمایی نمونه به دلیل ویژگی آب‌گریزی نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه شبکه آلی فلزی MOF-199 به منظور جذب و ذخیره‌سازی گاز هیدروژن انتخاب شده است. با وجود داشتن تخلخل‌های میکرو که برای جذب گاز هیدروژن مناسب است،

### مراجع

- [1] Schlapbach, L.; Züttel, A.; Natur, 414-353, 2001.
- [2] Wang, C.Y.; Tsao, C.S.; J. Alloys. Compd., 88, 492, 2010.
- [3] Züttel, A.; Sudan, P.; Int. J. Hydrogen. Energy., 27, 203, 2007.
- [4] Rowsell, J.L.C.; Yaghi, O.M.; J. Am. Chem. Soc., 128, 1304, 2006.
- [5] Chen, C.H.; Huang, C.C.; Micropor Mesopor Mater, 109, 549, 2008.
- [6] Prasanth, K.P.; Pillai, R.S.; J Alloys Compd, 466, 439, 2008.
- [7] Darkrim, F.L.; Tartaglia, G.P.; Int J Hydrogen Energy, 27, 193, 2002.
- [8] Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.H.; J Mater Chem, 16, 626, 2006.
- [9] Yaghi, O.M.; Keeffe, M.O.; Nature, 423, 705, 2003.
- [10] Xiang, Z.; Yang, W.; Cao, D.; Int. J. Hydrogen Energy, 37, 946, 2012.
- [11] Vishnyakov, A.; Ravikovitch, P.I.; Neimark, A.V.; Nano Lett, 3, 713, 2003.
- [12] Krawiec, P.; Kramer, M.; Sabo, M.; Kunschke, R.; Adv. Eng. Mater, 8, 293, 2006.
- [13] Lamia, N.; Jorge, M.; Granato, M.A.; Chem. Eng. Sci., 6, 3240, 2009.
- [14] Hartmann, M.; Kunz, S.; Himsl, D.O.; Langmuir, 24, 8634, 2008.
- [15] Furukawa, S.; Hirai, K.; Nakagawa, K.; Angew. Chem., 121, 1798, 2009.
- [16] Moellmer, J.; Moeller, A.; Dreisbach, F.; Micropor Mesopor Mater, 138, 140, 2011.
- [17] Gao, S.; Zhao, N.; Shu, M.; Applied Catalysis A: General, 388, 196, 2010.
- [18] Garcí'a Blanco, A.A.; Sapag, K.; Int J Hydrogen Energy, 37, 1487, 2012.
- [19] Yang, S.J.; Choi, J.Y.; Chae, H.K.; Cho, J.H.; Chem. Mater, 21, 1893, 2009.
- [20] Yang, S.J.; Cho, J.H.; Nahm, K.S.; Int J Hydrogen Energy, 10, 1, 2010.
- [21] Loera-Serna, S.; Oliver-Tolentino, M.A.; J Alloys Compd, 540, 113, 2012.
- [22] Zlotea, C.; Campesi, R.; Cuevas, F.; J. Am. Chem. Soc, 132, 2991, 2010.
- [23] Liu, Y.Y.; Zeng, J.L.; Zhang, J.; Xu, F.; Int. J. Hydrogen Energy, 32, 4005, 2007.
- [24] Alaerts, L.; Maes, M.; Giebeler, L.; Jacobs, P.A.; J. Am. Chem. Soc, 130, 14170, 2008.

## Synthesis and characterization of modified MOF-199 metal organic framework by Pd/SWCNTs catalyst for enhancing hydrogen storage capacity at ambient temperature

M. Faryadras<sup>1,\*</sup>, A. Abdolmaleki<sup>2</sup>, H. Kazerooni<sup>3</sup> and S. Mandegarzad<sup>4</sup>

1. MSc in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
2. MSc in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Malek Ashtar University, Tehran, Iran
3. MSc in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran
4. MSc in Chemistry, Electrochemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Mazandaran University, Babolsar, Iran

Received: April 2014, First Revised: September 2014, Second Revised: November 2014, Accepted: December 2014

**Abstract:** In this study, the metal-organic framework MOF-199 has been synthesized as hydrogen adsorbent. This nano-structure has been modified by the reduced Pd nanoparticles on the single wall nanotubes for enhancing hydrogen storage capacity at ambient temperature. The modified compound was characterized by BET, SEM, XRD, and TGA techniques. The amount of hydrogen storage capacity was measured by volumetric methods at 298 K and 15 bar hydrogen pressure. The result showed that about 90% increase in hydrogen storage capacity of the MOF-199 compound after modification by Pd/SWCNTs.

**Keywords:** Metal organic frameworks, MOF-199, Pd catalyst, Single wall carbon nanotube, Hydrogen storage