

بررسی اثر اندازه نانوذرات بر خواص ذخیره‌سازی هیدروژن در نانوکامپوزیت‌های هیدرید منیزیم/کربن

وجیهه خانی و پروین علیزاده*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۷/۰۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۸/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۹/۰۷

چکیده

در این پژوهش، سنتز نانوذرات MgH_2 نشانده شده بر روی کربن زیروزل با اندازه ذرات کنترل شده گزارش می‌شود. اندازه تخلخل کربن زیروزل‌ها از ۳ nm تا ۱۲ nm متغیر بود. نانوکامپوزیت‌های $MgH_2/Carbon$ به روش نفوذ بخار تهیه شدند. دو محدوده اندازه ذرات برای MgH_2 مشاهده شد: ذرات کوچکتر از ۱۰ nm که توسط آنالیز XRD قابل تشخیص نبودند و ذرات بزرگتر که نظم کریستالی داشتند. نانوذرات کوچکتر، ذراتی هستند که درون تخلخل‌های کربن حبس شده و اندازه آنها توسط ابعاد تخلخل کنترل شد. مطابق تصاویر TEM این نانوذرات در محدوده اندازه ۱۰-۴ nm بودند. رهایش هیدروژن برای نانوذرات کوچکتر از ۱۰ nm در اطراف $275^\circ C$ رخ داد در حالی که برای هیدرید منیزیم بالک این واکنش در محدوده بالاتر از $400^\circ C$ اتفاق افتاد. نانو شدن سبب شد دمای رهایش هیدروژن تقریباً $155^\circ C$ کاهش یابد. نتایج TPD نشان داد که کینتیک رهایش هیدروژن شدیداً به اندازه نانوذرات MgH_2 بستگی دارد به صورتیکه ذرات کوچکتر هیدروژن را در دماهای پایین‌تری رها می‌کنند. این نتایج نشان می‌دهد نانوکامپوزیت‌های $MgH_2/Carbon$ با خواص برگشت‌پذیری و کینتیک سریع، گزینه مناسبی برای کاربرد در ذخیره‌سازی هیدروژن می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: هیدرید منیزیم، کربن نانومتخلخل، نانوکامپوزیت، ذخیره‌سازی هیدروژن.

۱- مقدمه

برای منابع جدید تولید انرژی، امری ضروری است. علاوه بر این، مسئله گرم شدن زمین و آلودگی هوا نیز ضرورت استفاده از منابع انرژی مانند انرژی خورشیدی، باد و هیدروژن را بیشتر می‌کند. هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی مطرح است [۱]. اما مهمترین مساله در کاربرد

امروزه قسمت اعظمی از انرژی مصرفی در دنیا از طریق سوخت‌های فسیلی تامین می‌شود. با توجه به محدودیت منابع سوخت فسیلی و نرخ افزایش مصارف انرژی، جستجو

* عهده‌دار مکاتبات: پروین علیزاده

نشانی: تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی مواد

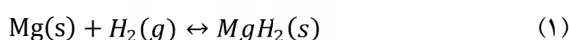
تلفن: ۰۲۱-۸۲۸۸۴۳۹۹، دورنگار: ۰۲۱-۸۲۸۸۴۳۹۹، پست الکترونیکی: p-alizadeh@modares.ac.ir

توسط مقادیر مثبت کوچک برای آنروپی خنثی می‌شود [۱۲].

مساله دیگر در مورد هیدرید منیزیم، کینتیک آهسته در واکنش‌های جذب و رهایش هیدروژن است. خواص کینتیکی را می‌توان با تغییر اندازه ذرات Mg اصلاح کرد. کاهش اندازه ذرات به مقیاس نانومتری، کینتیک واکنش‌ها را بطور قابل توجهی بهبود می‌بخشد. این پدیده به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم ذرات و کاهش طول مسیر نفوذ اتم هیدروژن در حالت جامد اتفاق می‌افتد [۱۳]. روش‌های متعددی برای سنتز هیدرید منیزیم نانو ساختار بررسی شده است. آسیاکاری پودر میکرونی MgH_2 به همراه مقداری کاتالیست، اغلب روش مناسبی است. به عنوان مثال، فلزاتی مانند Pd و Ni یا اکسیدهای فلزی مانند Nb_2O_5 اثر چشمگیری داشته‌اند [۲۰-۱۴]. افزودن نانولوله‌های کربنی چند جداره به MgH_2 در هنگام آسیاکاری، سبب بهبود کینتیک رهایش هیدروژن می‌شود، بطوری که ماده در ۵ دقیقه اول حدود ۵ wt.% از هیدروژن ذخیره شده را رها می‌کند [۲۱، ۲۲]. اگرچه نانوشدن سبب بهبود خواص کینتیکی MgH_2 می‌شود اما هنوز هم واکنش‌های جذب و رهایش هیدروژن در دماهای نسبتاً بالا انجام می‌شود. در این دماهای بالا، رشد دانه اتفاق می‌افتد و بنابراین در طی سیکل‌های بعدی، خواص کینتیکی افت پیدا کرده و بازدهی MgH_2 کاهش می‌یابد [۲۳]. به منظور جلوگیری از رشد دانه، می‌بایست از تماس مستقیم نانوذرات با یکدیگر جلوگیری نمود. یک راهکار این است که نانوذرات درون حفرات یک ساپورت متخلخل حبس شوند. ساختار متخلخل ساپورت نه تنها از تماس ذرات ممانعت می‌کند، امکان کنترل دقیق اندازه ذرات را نیز فراهم می‌کند [۲۴-۲۶]. برای چنین کاربردی، ساپورت می‌بایست سطح مخصوص و حجم تخلخل بالایی داشته باشد، همچنین از نظر شیمیایی خنثی بوده و تمایلی به واکنش با نانوذرات و هیدروژن نداشته باشد. مواد کربنی

هیدروژن، ذخیره‌سازی آن است. هیدروژن باید به روشی که کاملاً امن بوده و بازدهی ذخیره‌سازی بالایی داشته باشد بصورت برگشت‌پذیر ذخیره گردد. هیدروژن را می‌توان به سه حالت گاز، مایع و جامد ذخیره نمود، اما هیدریدهای فلزی و ترکیبات جامد مناسب‌ترین روش برای ذخیره‌سازی هستند [۲، ۳].

هیدرید منیزیم، MgH_2 ، ترکیب مطلوبی برای ذخیره هیدروژن می‌باشد. منیزیم فلزی سبک است و در طبیعت به فراوانی یافت می‌شود، بنابراین قیمت کمی هم دارد. از سویی دیگر، ظرفیت ذخیره‌سازی آن بالا بوده و برابر با ۷/۶ درصد وزنی هیدروژن است. منیزیم می‌تواند به صورت برگشت‌پذیر هیدروژن را ذخیره نماید طبق واکنش:



آنتالپی واکنش تجزیه هیدرید منیزیم برابر با H_2 $kJ.mol^{-1}$ ۷۵ است. بنابراین در فشار H_2 ۱ bar، رهایش هیدروژن فقط در دماهای بالاتر از $300^\circ C$ رخ می‌دهد [۴، ۵]. در کاربرد ذخیره‌سازی، این دمای بالا یک عیب محسوب می‌شود. تحقیقات بسیاری در راستای بهبود خواص ترمودینامیکی MgH_2 انجام شده است. یک راهکار استفاده از افزودنی‌ها و تغییر تعادل واکنش است [۶]. ترکیباتی که تشکیل آلیاژهای منیزیم می‌دهند مانند Mg-Al [۷] و یا افزودنی‌هایی که هیدریدهای سه تایی تشکیل داده و سبب کاهش آنتالپی واکنش می‌شوند مانند Mg_2NiH_4 [۸]. البته مقادیر آنتالپی این هیدریدها هنوز زیاد بوده و در محدوده $kJ.mol^{-1}$ ۶۰ است. طبق محاسبات تئوری، خوشه‌های اتمی MgH_2 که شامل تعداد کمی اتم هستند، پایداری ترمودینامیکی کمتری دارند [۹-۱۱]. با این وجود، نتایج تجربی نشان دادند که حتی در این خوشه‌های اتمی، تغییرات تعادل ترمودینامیکی بسیار کوچک است و این بدین دلیل است که مقادیر مثبت کوچک برای آنتالپی

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- سنتز کربن زیروژل

کربن زیروژل‌ها از طریق چگالش ریسورسینول-فرمالدهید و مطابق با روش گزارش شده توسط Pekala و همکارانش [۳۵] سنتز شدند. ۷۹ میلی مول از ریسورسینول (سیگما آلدردیج با خلوص ۹۹٪) به همراه ۱۵۸ میلی مول از فرمالدهید (Fisher chemical) با خلوص ۴۱٪-۳۷ پایدار شده با ۱۲٪ متانول) درون آب یون‌زدایی شده مخلوط شدند. ۰/۱۶ میلی مول کربنات سدیم (Across organics) با خلوص ۹۹/۵٪) به عنوان کاتالیزور اضافه شد. به منظور دستیابی به کربن زیروژل‌های با اندازه تخلخل گوناگون، میزان آب مصرفی متفاوت بود. بطوریکه نسبت وزن آب به وزن کل مواد بین ۴۰ تا ۵۵ درصد وزنی متغیر بود. مرحله پیرسازی ژل‌ها به مدت ۱ روز در دمای اتاق، ۱ روز در ۶۰ °C و ۳ روز در ۹۰ °C انجام شد. سپس ژل‌های نارنجی رنگ بدست آمده پودر شده و درون استون در طی ۳ مرحله به مدت ۱ ساعت، ۱ ساعت و ۸ ساعت غوطه‌ور شدند. در این مرحله آب درون حفرات شبکه پلیمر تشکیل شده با استون جایگزین می‌گردد [۳۶]. سپس نمونه‌ها در دمای اتاق خشک شدند. در مرحله بعد، پودرهای بدست آمده در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۱۰ ساعت در اتمسفر آرگون پیرولیز شدند. محصول کربن زیروژل سیاه رنگ در گلاباکس آرگون (Mbraun Labmaster, 1 ppm H₂O, < 1 ppm O₂) نگهداری شد. تمام مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها و اندازه‌گیری آنها در اتمسفر خنثی انجام شد.

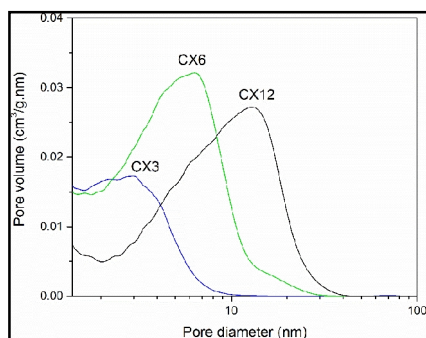
۲-۲- آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های هیدرید منیزیم/کربن (MgH₂/Carbon)

پودر هیدرید منیزیم (Alfa Aesar با خلوص ۹۸٪) به همراه کربن زیروژل به نسبت ۱۰ درصد وزنی درون هاون عقیق مخلوط شدند. سپس مخلوط حاصل درون بوت‌ه گرافیتی ریخته شده و داخل یک جانمونه‌ای فولاد زنگ نزن قرار

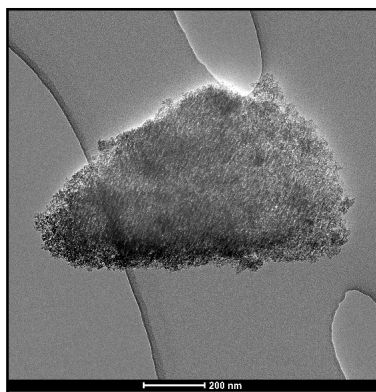
گزینه مناسبی برای ساپورت در سنتز نانوذرات هیدرید منیزیم هستند [۲۷-۲۹]. پژوهش‌هایی بر روی سنتز نانوذرات MgH₂ با استفاده از ساپورت‌های کربنی مختلف انجام شده است. Au و همکارانش [۳۰] از کربن ایزوژل‌های مختلف استفاده نموده و توانستند نانوذرات MgH₂ در محدوده ۲۰-۶۰ nm به روش نفوذ مذاب سنتز کنند. آنها با استفاده از نتایج NMR نشان دادند که کینتیک جذب و واجذب هیدروژن شدیداً به اندازه نانوذرات بستگی دارد و موثلیته اتم H در ذرات با ابعاد کوچکتر، بیشتر است. نانوذرات هیدرید منیزیم را می‌توان به روش‌های محلول با استفاده از پیش ماده منیزیم دی-ان-بوتیل (MgBu₂) نیز سنتز نمود، اما قیمت بالای مواد اولیه و بازدهی کم، از محبوبیت این روش‌ها می‌کاهد [۳۱-۳۳]. می‌توان ذرات منیزیم را در دماهای کمتر از نقطه ذوب Mg نیز سنتز نمود. در این روش، اتم‌های منیزیم در طی حرارت دادن در اتمسفر خنثی تبخیر شده و از طریق مکانیزم نفوذ بر روی سطوح و حفرات ساپورت نشانه می‌شوند [۳۴]. پیش‌بینی می‌شود بتوان نانوذرات ریز MgH₂ را به روش نفوذ بخار بر روی کربن‌های متخلخل سنتز نمود و نانوکامپوزیت‌های با ابعاد ذرات کنترل شده تهیه نمود.

در این پژوهش، به منظور سنتز MgH₂ با اندازه ذرات مختلف، از کربن زیروژل (Carbon Xerogel: CX) با اندازه حفرات گوناگون به عنوان ساپورت استفاده گردید و درصد عمده‌ای از ذرات MgH₂ در محدوده ۱۰-۴ نانومتر بدست آمدند. در این تحقیق، برای اولین بار در جهان، نانوذرات MgH₂ با اندازه کاملاً کنترل شده به روش نفوذ بخار سنتز شدند و اهمیت اثر اندازه ذره بر روی کینتیک رهایش هیدروژن در هیدرید منیزیم مطالعه شد. نتایج نشان داد خواص ذخیره هیدروژن در نانوکامپوزیت‌های هیدرید منیزیم/کربن (MgH₂/Carbon) نسبت به هیدرید منیزیم بالک کاملاً متفاوت است و رابطه مستقیمی بین اندازه نانوذرات و کینتیک رهایش هیدروژن در نانوکامپوزیت‌ها مشاهده شد.

بررسی شد. تقریباً ۷۵ mg از نمونه برای هر اندازه‌گیری استفاده گردید. نمونه‌ها درون تیوب‌های کوارتزی تا دمای ماکزیمم 500°C با نرخ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در جریان $25\text{ ml}/\text{min}$ آرگون حرارت داده شدند.



(الف)



(ب)

شکل ۱: (الف) توزیع اندازه تخلخل ساپورت‌های کربنی، قطر متوسط تخلخل به ترتیب برابر با ۳ nm، ۶ nm و ۱۲ nm است و (ب) تصویر TEM زمینه روشن از کربن زیروزل با قطر تخلخل ۱۲ nm.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نانوکامپوزیت‌های هیدرید منیزیم/کربن

با تغییر نسبت آب به مواد آلی در فرآیند سنتز، کربن‌های زیروزل‌های با اندازه تخلخل مختلف بدست آمد. خواص تخلخل کربن زیروزل‌ها توسط روش جذب فیزیکی گاز نیتروژن اندازه‌گیری شد. با استفاده از آنالیز BJH و نتایج جذب و واجذب نیتروژن، منحنی‌های توزیع اندازه تخلخل بدست آمدند (شکل ۱ الف). طبق این نتایج اندازه متوسط تخلخل در کربن زیروزل‌ها ۳، ۶ و ۱۲ نانومتر بدست آمد.

داده شد. نمونه، به صورت کاملاً محافظت شده در برابر هوا و رطوبت، به کوره تیوبی با اتمسفر آرگون منتقل شده و در دمای 625°C با نرخ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ حرارت داده شد. هیدروژنه کردن نمونه‌ها در اتوکلاو (Parr) در فشار 80 bar H_2 ، دمای 300°C به مدت ۱۰ ساعت انجام گردید.

۳-۲- مشخصه‌یابی

بررسی پارامترهای تخلخل در کربن زیروزل‌ها و نانوکامپوزیت‌های $\text{MgH}_2/\text{Carbon}$ به روش جذب فیزیکی گاز نیتروژن انجام شد. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Micromeritics-Tristar3000 در دمای 196°C اندازه‌گیری شدند. منحنی‌های توزیع اندازه تخلخل با استفاده از آنالیز Barrett-Joyner-Halenda (BJH) و کربن بلاک به عنوان ماده مرجع بدست آمدند.

برای شناسایی فازهای کریستالی در نمونه‌ها از روش پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق و در محدوده $2\theta = 20^{\circ}$ - 80° با استفاده از دستگاه Bruker D8 Advance 120 machine با لامپ کبالت انجام شدند. برای تمام اندازه‌گیری‌ها از یک جانمونه‌ای هوابندی شده (Airtight) استفاده گردید.

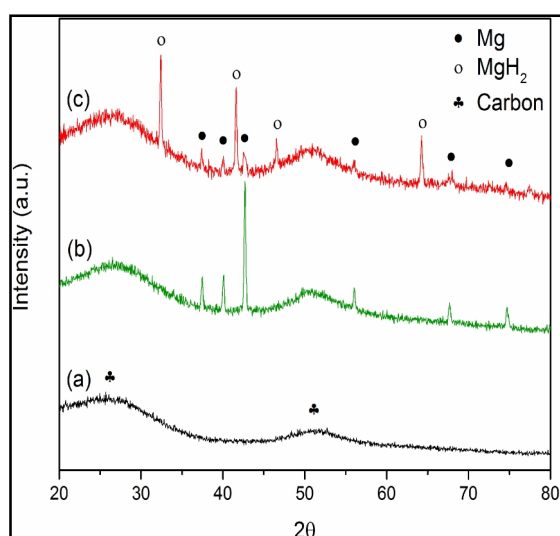
آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری با استفاده از دستگاه FEI Tecnai 20F FEG در ولتاژ 200 kV انجام گردید. تصاویر در دو نوع زمینه روشن و زمینه تیره و به همراه طیف‌سنجی اشعه ایکس (EDX) ثبت شدند. آماده‌سازی نمونه‌ها در گلاوباکس انجام شد. نمونه درون هاون عقیق بصورت پودر بسیار ریز درآمده و سپس مقدار بسیار کمی از آن بر روی گرید نیکل مش 200 با پوشش پلیمر کربنی قرار داده شد. قرار دادن نمونه در داخل میکروسکوپ به سرعت انجام شد بطوریکه نمونه‌ها کمتر از ۵ ثانیه در تماس با هوا قرار گرفتند.

خواص ره‌ایش هیدروژن از نانوکامپوزیت‌های $\text{MgH}_2/\text{Carbon}$ توسط دستگاه واجذب برنامه‌ریزی شده با دما (Temperature Programmed Desorption: TPD)

جدول ۱: پارامترهای تخلخل ساپورت‌های کربن قبل و بعد از افزودن منیزیم و اندازه نانوذرات MgH_2 بر اساس تصاویر TEM.

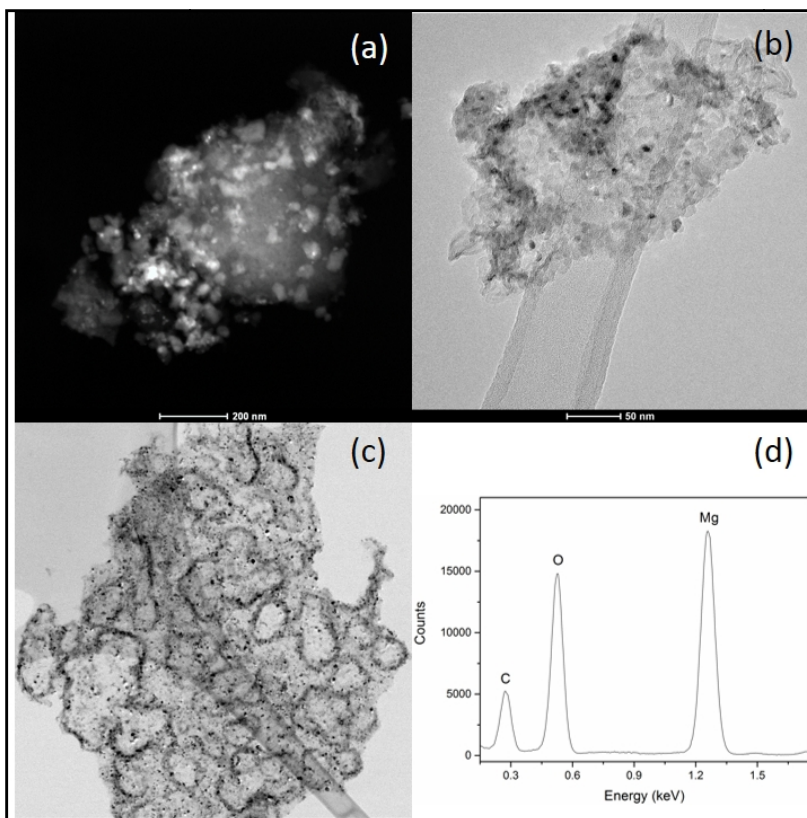
اندازه نانوذرات MgH_2 (nm)	سطح ویژه (m^2/g)	حجم تخلخل کل (cm^3/g)	اندازه متوسط تخلخل (nm)	نمونه
-	۵۴۳	۰/۳۲	۳	کربن زیروزل CX3
۴	۵۰۶	۰/۲۹	۳	نانو کامپوزیت Mg/CX3
-	۶۰۸	۰/۵۲	۶	کربن زیروزل CX6
۶	۴۸۱	۰/۴۰	۵/۵	نانو کامپوزیت Mg/CX6
-	۵۴۵	۰/۶۶	۱۲	کربن زیروزل CX12
۱۰	۴۳۶	۰/۵۵	۱۱	نانو کامپوزیت Mg/CX12

که مربوط به کربن است. بعد از عملیات حرارتی با منیزیم، پیک‌های بلند برای فاز منیزیم هگزاگونال (P63/mmc) مشاهده شد که حضور منیزیم بلوری را نشان می‌دهد (شکل ۲(b)). این‌ها همان ذرات منیزیمی هستند که بر روی سطح کربن رسوب کرده اند زیرا ذراتی که درون حفرات قرار دارند در الگوهای XRD مشاهده نمی‌شوند. این بدین دلیل است که یا اندازه آنها بسیار ریز است و یا آمورف هستند که توسط XRD قابل تشخیص نیستند.



شکل ۲: الگوهای XRD از (a) ساپورت کربن CX6، (b) Mg/CX6 و (c) ۱۰ wt.% $MgH_2/CX6$.

پارامترهای تخلخل مربوط به ساپورت‌های کربنی و نانو کامپوزیت‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است. کربن زیروزل با CX کدگذاری شده و عدد کنار آن بیانگر قطر تخلخل می‌باشد. شکل ۱-ب تصویر TEM از ساپورت کربنی را نشان می‌دهد. نانو کامپوزیت‌ها به روش نفوذ فاز بخار تهیه شدند. از پیش ماده MgH_2 به عنوان منبع تامین اتم‌های فلز Mg استفاده شد. کربن زیروزل به همراه ۱۰ درصدوزنی MgH_2 در اتمسفر آرگون در دمای $625^\circ C$ حرارت داده شد. ترکیب هیدرید منیزیم در دمای بالاتر از $400^\circ C$ شروع به تجزیه شدن کرده و هیدروژن آزاد می‌کند. در ادامه فرآیند، اتم‌های منیزیم که سطح تمیزی داشته و اتم‌های فعالی هستند بخار شده و حرکت کرده بر روی ساپورت کربنی رسوب می‌کنند. تعدادی از اتم‌های منیزیم به درون حفرات کربن رفته و در آنجا محبوس می‌شوند. اما مقداری از اتم‌ها نیز بر روی سطح خارجی کربن می‌نشینند. سطح کربن تمایلی به ترشدن توسط اتم‌های منیزیم ندارد و به همین خاطر تمام اتم‌های منیزیم به داخل حفرات نمی‌روند. شکل ۲ الگوهای XRD را برای ساپورت کربن و نانو کامپوزیت‌ها نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲ (a) مشخص است کربن زیروزل آمورف بوده و تنها یک پیک پهن در محدوده 50° مشاهده شد



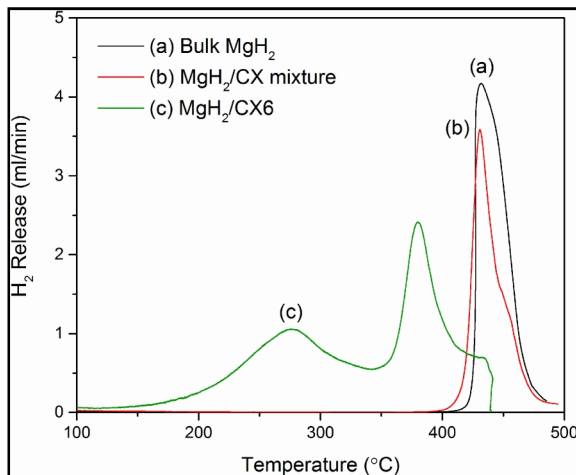
شکل ۳: تصاویر TEM از (a) MgH_2/CX_3 (b) MgH_2/CX_6 (c) MgH_2/CX_{12} و (d) نتایج EDX اندازه‌گیری شده بر روی نمونه b.

تایید کرد که این نقاط تیره رنگ، نانوذرات MgH_2 می‌باشند. اندازه متوسط نانوذرات در MgH_2/CX_3 ، MgH_2/CX_6 و MgH_2/CX_{12} به ترتیب برابر با ۴، ۶ و ۱۰ است (به مقیاس تصاویر توجه شود). همانطور که در تصاویر مشخص است استفاده از کربن زیروژل‌های با تخلخل بزرگتر منجر به سنتز نانوذرات بزرگتری می‌شود و اندازه نانوذرات MgH_2 توسط ابعاد تخلخل‌های ساپورت کنترل می‌شود.

جدول ۱، خواص ساختاری مربوط به ساپورت‌های کربن و نانوذرات MgH_2 را گزارش می‌کند. در اثر عملیات حرارتی با منیزیم، حجم تخلخل کربن کاهش می‌یابد. این موضوع به وضوح در منحنی‌های توزیع اندازه تخلخل کامپوزیت‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۴). Au و همکارانش [۳۴، ۳۰] گزارش کرده‌اند که حرارت دادن کربن به همراه اتم‌های فلزی مانند Mg و Cu به ساختار حفرات آسیبی نرسانده و موجب تغییر ساختار کربن نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که

شکل ۲ (c) نتایج XRD را برای نانو کامپوزیت پس از هیدروژنه شدن نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر مشخص است تمام پیک‌های مربوط به Mg ناپدید شده و پیک‌های جدیدی ظاهر می‌شوند. این پیک‌ها مربوط به صفحات کریستالی فاز MgH_2 با ساختار تتراگونال ($P4_2/mnm$) می‌باشد. بنابراین در طی فرآیند هیدروژنه کردن، تمام اتم‌های منیزیم هیدرید شده و فاز MgH_2 تشکیل می‌شود. اندازه این ذرات توسط روش شرر اندازه‌گیری شد و بطور متوسط ۴۴ nm بدست آمد.

شکل ۳ تصاویر TEM نانو کامپوزیت‌های MgH_2/CX را نشان می‌دهد. بطور شگفت‌انگیز، تعداد زیادی از ذرات بر روی کربن مشاهده می‌شوند. در تصویر ۳ (a)، که به صورت زمینه تیره ثبت شده است تعداد زیادی نقاط روشن دیده می‌شود که همان نانوذرات MgH_2 می‌باشند. تصاویر ۳ (b) و ۳ (c) به صورت زمینه روشن گرفته شده و تعداد زیادی نقاط تیره رنگ مشاهده شدند. اندازه‌گیری‌های EDX

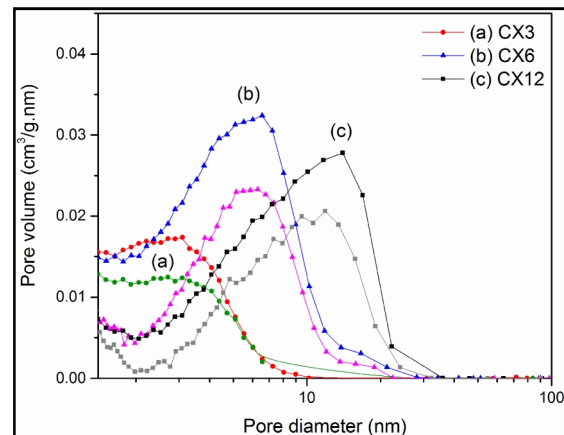


شکل ۵: منحنی رهائش هیدروژن (TPD) برای (a) پودر منیزیم Bulk MgH₂، (b) مخلوط فیزیکی ۱۰ wt.% MgH₂/CX و (c) نانوکامپوزیت ۱۰ wt.% MgH₂/CX6 mixture

این دماهای کم برای رهائش هیدروژن قابل مقایسه با نتایج گزارش شده برای نانوکامپوزیت‌های MgH₂/CMK-3 و MgH₂/CA می‌باشند [۳۰، ۳۷، ۳۸]. بنابراین می‌توان این رهائش را به نانوذرات بسیار ریزی که درون حفرات ساپورت کربنی قرار دارند مربوط دانست. ابعاد این نانوذرات کوچکتر از ۶ nm بوده و هیدروژن را در دماهای نسبتاً کمتر و با کینتیک سریع‌تری آزاد می‌کنند.

در تمام نمونه‌ها هیچ ناخالصی مشاهده نشد و MgH₂ تنها ترکیبی است که می‌تواند هیدروژن آزاد کند. طبق منابع مطالعاتی، در محدوده اندازه ذرات ۴-۱۰ nm، خواص ترمودینامیکی MgH₂ تفاوت چندانی ندارد. مطالعات NMR نشان داده که با کاهش اندازه نانوذرات، دینامیک هیدروژن تحت تاثیر قرار می‌گیرد و در ذرات کوچکتر موبیلیته اتم هیدروژن بالاتر است [۳۰].

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که وابستگی دمای رهائش به اندازه نانوذرات مربوط به عوامل کینتیکی است. برای درک بهتر اثر نانو ساختار شدن بر خواص ذخیره‌سازی هیدروژن، بایستی مراحل مختلف در فرآیند جذب هیدروژن (و یا رهائش) را بررسی نمود. به عنوان مثال در فرآیند جذب هیدروژن (در یک دمای مشخص، اغلب فرآیند جذب در مقایسه با فرآیند رهائش آهسته‌تر است) مراحل زیر اتفاق



شکل ۴: منحنی توزیع اندازه تخلخل برای ساپورت‌های کربنی CX3 (a)، CX6 (b) و CX12 (c). (منحنی‌های با نماد مشابه و شدت کمتر مربوط به نانو کامپوزیت‌ها بعد از افزودن Mg می‌باشند).

کاهش میزان حجم تخلخل ساپورت کربن به دلیل ورود اتم‌های Mg به داخل تخلخل‌ها می‌باشد.

۳-۲- اثر اندازه ذره بر کینتیک رهائش هیدروژن

نانوکامپوزیت‌ها توسط آنالیز TPD بررسی شده و رهائش هیدروژن در آنها اندازه‌گیری شد. منحنی رهائش هیدروژن نانوکامپوزیت MgH₂/CX6، پودر بالک MgH₂ و مخلوط فیزیکی MgH₂ و کربن در شکل ۵ مقایسه شده‌اند. MgH₂ خالص هیدروژن را در دماهای بالاتر از ۴۰۰ °C آزاد می‌کند. وقتی پودر MgH₂ به صورت فیزیکی با کربن مخلوط گردید، هیچ تغییر عمده‌ای در منحنی رهائش هیدروژن مشاهده نشد. بنابراین کربن بصورت افزودنی هیچگونه اثر کاتالستی بر روی کینتیک رهائش هیدروژن در MgH₂ ندارد. نتایج TPD برای نانوکامپوزیت MgH₂/CX6 کاملاً متفاوت بود. دو پیک برای رهائش هیدروژن مشاهده شد. یک پیک با ماکزیمم دمایی در محدوده ۳۸۰ °C که احتمالاً مربوط به رهائش هیدروژن از نانوذرات بزرگ MgH₂ است. همان ذراتی که بر روی سطح کربن تشکیل شده‌اند و توسط XRD شناسایی شدند. نکته قابل توجه در شکل ۵ حضور پیک رهائش در محدوده ۲۷۵ °C است که تقریباً ۱۵۵ °C کمتر از هیدرید منیزیم بالک می‌باشد.

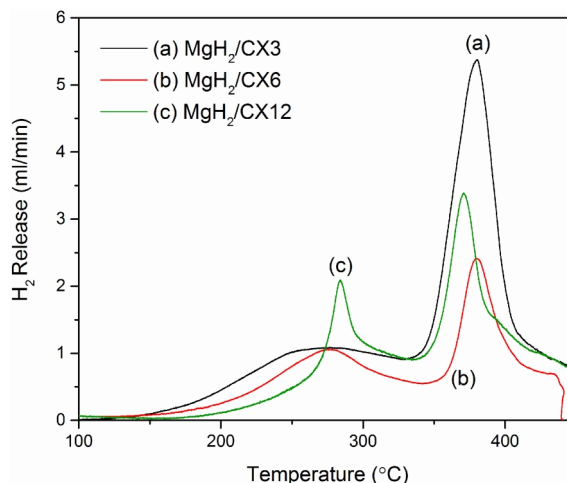
می‌افتند:

- ✓ جذب فیزیکی هیدروژن در سطح
- ✓ شکستن مولکول‌های هیدروژن به صورت هیدروژن اتمی و جذب شیمیایی هیدروژن
- ✓ نفوذ سطحی اتم هیدروژن به داخل ماده
- ✓ دیفوزیون از طریق لایه هیدرید به فصل مشترک با فاز فلزی
- ✓ تبدیل فلز به هیدرید فلز

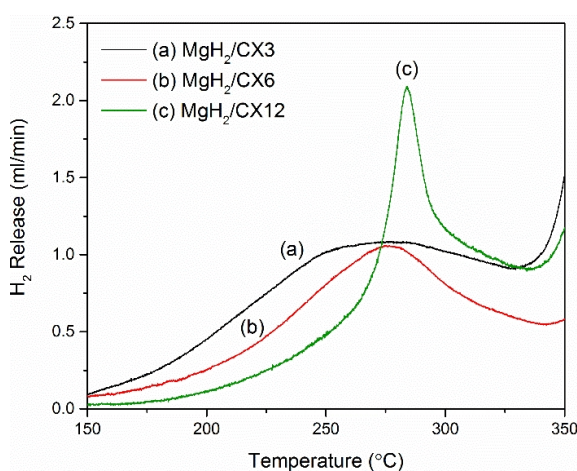
جذب فیزیکی هیدروژن (مرحله ۱) سریع اتفاق می‌افتد و معمولاً نقشی در کنترل سرعت فرآیند ندارد. مراحل ۳ و ۵ نیز به ندرت محدود کننده سرعت هستند مگر در شرایطی که سدهای جوانه‌زنی نقش مهمی در آغاز تبدیل فاز فلزی به فاز هیدرید ایفا می‌کنند. بنابراین سرعت کل فرآیند توسط یک یا هر دو مراحل ۲ و ۴ (شکستن مولکول‌های هیدروژن در سطح و دیفوزیون اتم هیدروژن از لایه هیدرید به سمت فصل مشترک فلز/هیدرید) محدود و کنترل می‌شود. این مراحل را می‌توان برای فرآیند رهایش هیدروژن نیز برشمرد. وقتی اندازه ذرات هیدرید فلزی کاهش یافته و به مقیاس نانومتری تبدیل می‌شود کینتیک واکنش‌های جذب رهایش تسریع می‌شود. در حقیقت در اثر کاهش اندازه نانوذرات، نسبت سطح به حجم بالاتر رفته، همین‌طور طول مسیر نفوذ اتم هیدروژن در حالت جامد کاهش می‌یابد. این عوامل سبب می‌شوند نانوذرات کوچکتر، هیدروژن را سریع‌تر و در دماهای کمتری آزاد کنند.

۴- نتیجه‌گیری

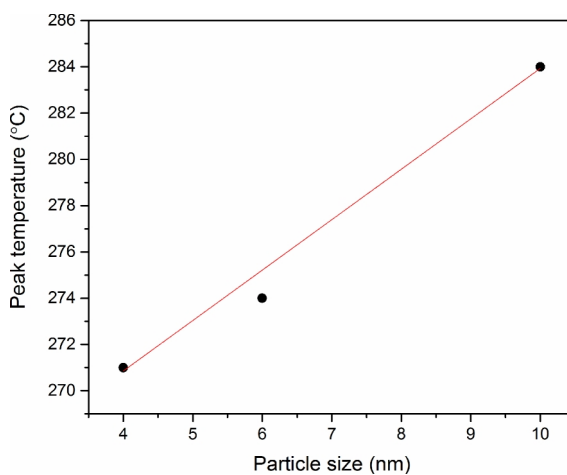
کربن زیروژل‌های با اندازه تخلخل ۳ nm، ۶ nm و ۱۲ nm سنتز شدند. سپس نانوذرات MgH_2 به روش نفوذ فاز بخار بر روی کربن نشانده شدند. توزیع اندازه دوتایی برای ذرات MgH_2 در نانوکامپوزیت MgH_2 /carbon بدست آمد: نانوذرات ریز (< 10 nm) و ذرات درشت. اندازه نانوذرات ریز توسط ابعاد تخلخل ساپورت کربن کنترل می‌شود.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵: (الف) منحنی رهایش هیدروژن برای (a) نانوکامپوزیت $MgH_2/CX3$ ، (b) نانوکامپوزیت $MgH_2/CX6$ و (c) نانوکامپوزیت $MgH_2/CX12$ ، (ب) جابجایی پیک اول رهایش با تغییر اندازه نانوذرات و (ج) رابطه بین دمای پیک و اندازه متوسط نانوذرات در فرآیند رهایش هیدروژن.

- [10] P. Vajeeston, P. Ravindran, M. Fichtner, H. Fjellvag, *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 2012, 18965.
- [11] R.W.P. Wagemans, J.H. Van Lenthe, P.E. de Jongh, A.J. Van Dillen, K.P. de Jong, *Journal American Chemistry Society*, **127**, 2005, 16675.
- [12] M. Paskevicius, D.A. Sheppard, C.E. Buckley, *Journal American Chemistry Society*, **132**, 2010, 5077.
- [13] V. Berube, G. Radtke, M. Dresselhaus, G. Chen, *International Journal Energy Research*, **31**, 2007, 637.
- [14] L.E.A. Berlouis, P. Honnor, P.J. Hall, S. Morris, S.B. Dodd, *Journal Material Science*, **41**, 2006, 6403.
- [15] D. Chen, L. Chen, Y. Wang, S. Liu, D. Chen, C. Ma, L. Wang, Xiyou Jinshu-Cailiao Yu Gongcheng, *Rare Metal Materials and Engineering*, **33**, 2004, 485-489.
- [16] O. Gutfleisch, S. Dal Toe, M. Herrich, A. Handstein, A. Pratt, *Journal Alloys Compounds*, **406**, 2005, 413.
- [17] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *Journal Alloys and Compounds*, **404**, 2005, 716.
- [18] T.R. Jensen, A. Andreasen, T. Vegge, J. W. Andreasen, K. Stahl, A.S. Pedersen, M.M. Nielsen, A.M. Molenbroek, *International Journal Hydrogen Energy* **31**, 2006, 2052.
- [19] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *Journal Alloys and Compounds*, **315**, 2001, 237.
- [20] P.H.L. Notten, M. Ouwkerk, H. Van Hal, D. Beelen, W. Keur, J. Zhou, H. Feil, *Journal Power Sources*, **129**, 2004, 45.
- [21] R.B.V. Camposa, S.A. de Juniora, M.C. Brumb, D.S. Santosa, *Materials Research*, **20**, 2017, 85.
- [22] A. Kadri, Y. Jia, Z. Chen, X. Yao, *Materials*, **8**, 2015, 3491.
- [23] S.D. Beattie, U. Setthanan, G.S. McGrady, *International Journal Hydrogen Energy*, **36**, 2011, 6014.
- [24] P. Ngene, R. Van Zwielen, P.E. de Jongh, *Chemical Communications*, **46**, 2010, 8201.
- [25] P. Adelhelm, J. Gao, M.H.W. Verkuiljen, C. Rongeat, M. Herrich, P. J. M. Van Bentum, O. Gutfleisch, A. P. M. Kentgens, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *Chemistry of Materials*, **22**, 2010, 2233.
- [26] J. Gao, P. Adelhelm, M. H. W. Verkuiljen, C. Rongeat, M. Herrich, P.J.M. Van Bentum, O. Gutfleisch, A.P.M. Kentgens, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 2010, 4675.
- [27] P.E. de Jongh, P. Adelhelm, *ChemSusChem*, **3**, 2010, 1332.
- [28] C. Wu, H.M Cheng, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 2010, 5390.
- [29] Z. Ma, J. Zhang, Y. Zhu, H. Lin, Y. Liu, Y. Zhang, D. Zhu, L. Li, *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 2018, 1158.
- [30] Y.S. Au, M.K. Obbink, S. Srinivasan, P.C.M.M. Magusin, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, *Advanced Functional Matererials*, **24**, 2014, 3604.
- [31] C. Zlotea, Y. Oumellal, S.J. Hwang, C.M. Ghimbeu, P.E. de Jongh, M. Latroche, *Journal Physical Chemistry C*, **119**, 2015, 18091.
- [32] C. Shen, K.F.A. Zinsou, *Frontiers in Energy Research*, **5**, 2017, 27.
- [33] Y. Sun, T. Ma, K.F. A.Zinsou, *ACS Applied Nano Materials*, **3**, 2018, 1272.
- [34] Y.S. Au, M. Ponthieu, M. van Zwielen, C. Zlotea, F. Cuevas, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, *Journal of Materials Chemistry*, **1**, 2013, 9983.
- [35] R.W. Pekala, *Journal Material Science*, **24**, 1989, 3221.
- [36] W.C. Li, A.H. Lu, C. Weidenthaler, F. Schüth, *Chemistry of Materials*, **16**, 2004, 5676.
- [37] C. Zlotea, C. Chevalier-Cesar, E. Leonel, E. Leroy, F. Cuevas, P. Dibandjo, C. Vix-Guterl, T. Martens, M. Latroche, *Faraday Discuss*, **151**, 2011, 117.
- [38] T.K. Nielsen, K. Manickam, M. Hirscher, F. Besenbacher, T.R. Jensen, *ACS Nano*, **3**, 2009, 3521.

خواص رهایش هیدروژن نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از آنالیز TPD اندازه‌گیری شد. دو پیک مجزا برای رهایش هیدروژن مشاهده گردید. پیک اول در محدوده 275°C و مربوط به نانوذرات MgH_2 حبس شده درون حفرات کربن بود و پیک دوم در حوالی 380°C رخ داد که ناشی از تجزیه نانوذرات درشت MgH_2 می‌باشد. ارتباط مستقیمی بین دمای پیک و اندازه نانوذرات مشاهده شد به صورتی که ذرات کوچکتر هیدروژن را در ماه‌های کمتری آزاد می‌کردند و کینتیک واکنش تجزیه MgH_2 در نانوکامپوزیت‌های با ذرات کوچکتر سریع‌تر بود.

سپاسگزاری

این پژوهش در آزمایشگاه گروه تحقیقاتی نانومواد و با استفاده از تجهیزات آنها در دانشگاه اترخت کشور هلند انجام گردیده است. لذا از پروفیسور Petra E. de Jongh، دکتر Peter Ngene و تمامی اعضای گروه نانومواد این دانشگاه تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan, *Physics Today*, **57**, 2004, 39.
- [2] E. Callini, Z.K. Atakli, B.C. Hauback, S. Orimo, C. Jensen, M. Dornheim, D. Grant, Y.W. Cho, P. Chen, B. Hjorvarsson, P. de Jongh, C. Weidenthaler, M. Baricco, M. Paskevicius, T.R. Jensen, M.E. Bowden, T.S. Autrey, A. Zuttel, *Applied Physics A*, **122**, 2016, 353.
- [3] J.C. Crivello, B. Dam, R.V. Denys, M. Dornheim, D.M. Grant, J. Huot, T.R. Jensen, P.E. de-Jongh, M. Latroche, C. Milanese, D. Milcius, G.S. Walker, C.J. Webb, C. Zlotea, V.A. Yartys, *Applied Physics A*, **122**, 2016, 97.
- [4] P. Larsson, C.M. Araujo, J.A. Larsson, P. Jena, R. Ahuja, *Proceedings of the National Academy of Sciences of U.S.A.*, **105**, 2008, 8227.
- [5] G. Mao, X. Hu, X. Wu, Y. Dai, S. Chu, J. Deng, *International Journal Hydrogen Energy*, **36**, 2011, 8388.
- [6] J.C. Crivello, R.V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D.M. Grant, J. Huot, T.R. Jensen, P. de Jongh, M. Latroche, G.S. Walker, C.J. Webb, V. Yartys, *Applied Physics A*, **122**, 2016, 85.
- [7] Q.A. Zhang, H.Y. Wu, *Material Chemistry Physics*, **94**, 2005, 69.
- [8] U. Haussermann, H. Blomqvist, D. Noreus, *Inorganic Chemistry*, **41**, 2002, 3684.
- [9] Z. Wu, M.D. Allendorf, J.C. Grossman, *Journal American Chemistry Society*, **131**, 2009, 13918.