بررسی قابلیت جذب هیدروژن در ماده مرکب نانوساختار SBA-16-Pd

مردعلی یوسف پور^۱*، فاطمه صفری کوشالی^۱ و بهنام خوش اندام^۲ ۱- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان ۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

(دريافت مقاله: ۲/۰۶ /۱۳۹۳ – دريافت نسخه نهايي: ۱۳۹۳/۰۶/۱۵)

چگیده - در آن پژوهش قابلت جذب ه دروژن در مواد متخلخل پا کات_ SBA-16 اصلاح شده با فلز واسطه پالاد وم با دما مورد بررس و قابل کنترل بودن پراکنــدگ_ و انــدازه تخلخــلهـا در محــدوده کا دال داشتن سطح و ژه قرار گرفت. مواد متخلخل یا ت جذب و ذخره ازی گاز ه دروژن را دارند. ماده متخلخل SBA-16 دال داشتن ساختار بلوری بـه شـکل مکعـب همـراه بـا کا، کانال ی روباز برای ا ن منظور م تواند کار رود. برای ماده مرکب نانوساختار و اضافه کردن نمک کلر د پالاد وم به ماده از روش سل - ژل تک 🔤 ای استفاده شد. ارسازی در دمای C° 🔋 مدت ساعت انجام شد. در نها ت برای ا جـاد حفـرات و حــذف مـاده مدت ساعت کلس فعالکننده، ماده در دمای C[•] اشعه ا کس زاو ه بزرگ و زاو ه کوچـک، مواد بەوس لمە پراش •С (K) - •С (K) -_ جذب گاز ه دروژن تا فشار kPa و در سه دمای c K) و جذب - واجذب گاز كروسكوپ الكترون روبش مان صورت پذ مقدار پالاد وم، سكون و اكس ژن . تروژن انجام گرفت. ر ِ تفک ک انرژی اندازہ ہی ۔ وندھا وگروہ ی آل مادہ کای خالص با دســتگاه تبــد حسب درصدوزن_ وس فور ۵ فراسرخ مورد ارز قرار گرفت. ج حاصل از پراش پرتو ا کس و ط تفک ک انرژی، حضور ذرات فلزی و اکس د پالاد وم جذب - واجذب گاز ن تروژن مشـخص کـرد بـا و نتا ج حاصل از کای _بلوری را تد کرد. ر در حفرات ماده کای خالص و برای ماده مرکب خالص کاهش م مطح ویژه برای ماده افزودن پالاد وم سطح و ژه نسبت به ماده دست آمد. مشاهده شد که جذب گاز ه دروژن در ماده مرکب نـانوسـاختار و m²/g نانوساختار حاوی پالاد وم می برابر با m²/g **کای خالص رو به افزا ش بوده در حال که با افزا ش دما رو کاهش داشت. توان نت** حاوی پالاد وم در مقا سه با ماده مقدار جذب گاز ه دروژن در دمای C¹ - روی داده است. که در ماده مرکب نانوساختار حاوی پالاد وم،

واژگان کلیدی: ماده متخلخل SBA-16 جذب ه دروژن، فر آ - ژل، پالاد وم

* مسئول مكاتبات، يست الكترونيكي: myousefpor@semnan.ac.ir

Evaluation of Ability of Hydrogen Absorption in SAB-16/Pd **Nanostructure Composite**

M.A. Yousefpour^{1*}, F. Safari Kooshali¹ and B. Khoshandam²

1-Department of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran 2- Department of Chemical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

Abstract: The purpose of this work was to study the hydrogen adsorption on the surface of mesoporous materials based on silica (SBA-16) modified with palladium via temperature. Since mesoporous silica materials have a high specific surface area, and the ordered mesoporous size of 2-10nm, they are suitable for adsorption and storage of hydrogen. SBA-16 is suitable for this purpose due to its cubic crystalstructure and open pores. Single-stage sol-gel method was used to produce nanostructure composite from salt of palladium (PdCl₃) and mesoporous silica precursor. The aging time was selected as 12 hr at 80°C. Furthermore, the obtained materials were heated at 550°C for 6 hr to remove surfactant and to form pores. Then the materials were characterized by large angle and small angle x-ray diffraction analysis, and hydrogen absorption analysis at upto 200kPa pressure at three different temperatures of -196°C (77 K), -123°C (150 K) and 30°C (303 K). Furthermore, adsorption-desorption of nitrogen gas was studied. The surface morphology was observed by field emission scanning electron microscope (FESEM). In addition, the amount of palladium, oxygen, and silicon were measured by using energy dispersive spectroscopy (EDS). Finally, the functional groups on the surface of mesoporous silica materials were evaluated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results of XRD and EDS analyses confirmed the presence of palladium and palladium oxide in mesoporous amorphous silica. In addition, BET results showed that addition of palladium in SBA-16 decreased the surface area, and produced 791 and 538m²/g for SBA-16 and SBA-16/Pd, respectively. Hydrogen absorption in nano structure composite was decreasing with temperatur in comparison with SAB-16. On the other hand, the maximum hydrogen absorption in the nano structure composite containing palladium was obtained at -196°C (77 K).

Keywords: Mesoporous SBA-16, Hydrogen adsorption, Sol – Gelroute, Plladium

		، علانم	فهرست
ساعت	hr	كلوين	K
ميكروسكوپ الكتروني نشر ميداني	FESEM	درجه سانتی گراد	°C
اورتوسيليكات	TEOS	پراشسنجی پرتوهای ایکس	XRD
كلريد پالاديوم	PdCl ₃	طیفسنجی تفکیک انرژی	EDS
اسید کلریدریک	HCl	طيفسنجي فراسرخ	FTIR

-

		، علائم اختصاری	فهرست
ثابت دفع	k_b	بيشترين مقدار جذب	q_m
عامل عدم تجانس	п	ثابت تعادلي لانگماير	k _i
ثابت فرندلیش	k_{f}	ثابت جذب	k_a

۱- مقدمه

مختلفی مثل فرایندهای تولید، حمل و نقل، ذخیر مسازی و تامین هیدروژن بهعنوان یک حامل انرژی پاک در آینده به حساب موارد ایمنی لازم استفاده می شود [۲]. ذخیرهسازی موثر می آیـد [۱]. هیـدروژن بـهعنـوان حامـل انـرژی در زمینـههـای 🤍 هیدروژن برای کاربرد آن در زمینههای گوناگون لازم است [۳].

روش های ذخیره سازی هیدروژن شامل ذخیره سازی گاز فشار بالا، هیدروژن مایع و هیدروژن حالت جامد در جاذب ها است [۴]. از میان این روش ها، ذخیره هیدروژن حالت جامد در جاذب ها [۵، ۶]، توسط چندین پژوه شگر به عنوان روشی برای ذخیره سازی هیدروژن مورد توجه بوده است [۷]. هم چنین، پژوه شگران زیادی بر روی بررسی ذخیره سازی هیدروژن در هیبریدهای فلزی، هیبریدهای ترکیبی [۸–۱۰]، زئولیت ها [۱۱–۱۳]، تیتانو سیلیکات ها [۱۴]، مواد کربنی [۵۱–۱۷]، شبکه های آلی – فلزی [۸۸–۲۰] متمرکز شده اند.

از سوی دیگر، پژوهشگران زیادی مواد متخلخل را در كاربردهايي مانند روش جذب، جدايش مولكولي، كاتاليستها، الکترونیک و حسگرهای گازی بررسی کردهاند [۲۱]. مواد متخلخل سيليكاتي ' مانندد MCM-41، HMS'، MCM-48 و SBA-15 در کاربردهای مربوط به پدیده جذب موثر بودهاند [٢٢]. این مواد ساختار متخلخل عالی، سطح ویژه بالا و پراکندگی اندازه حفره های قابل کنترل در محدوده ۲ تا ۱۰ نانومتر دارند. ایـن ویژگـیهـا امکـان انتخـاب آنهـا را بـرای کاربردهای جذب هیدروژن فراهم می سازد [۱۴]. در سال ۱۹۹۲ ميلادي، دانشمندان شركت موبيل، توسعه مواد متخلخل سيليكاتي (MS41) بهعنوان غربال مولكولي با ساختار هگزاگونال را گزارش کردهاند که با عناصر انتقالی متفاوت اصلاحشده مي توانند بهعنوان كاتاليست يا جاذب مورد استفاده قرار گیرند [۲۴، ۲۴]. اخیرا جوا و همکارانش ساخت مواد متخلخل سیلیکاتی نوع SBA[®] با استفاده از کوپلیمرهای غیر یونی تریبلاک بهعنوان قالب را گزارش کردهاند [۲۵، ۲۶]. ایس نوع فعالكننده مي توانيد به آساني جيدا شود. عيلاوه برآن، ایــن مـاده غیرسـمی، زیسـت تخریـب پـذیر و ارزان قیمـت است [۲۶]. ماده متخلخل سیلیکای SBA، اندازه تخلخلهای بزرگ در محدوده ۲۰ تا ۳۰۰ نانومتر، دیواره تخلخل ضخیم و پایداری شیمیایی بالایی دارد [۲۷]. از میان مواد متخلخل، ماده SBA و SBA-16 بەدلىل داشتن ساختار مكعب شكل سە بعدى همراه یا کانالهای روباز مطابق با گروه فضایی Im₃m، بـیش تـر

مورد توجه واقع شدهاند [۲۸]. وارد شدن فلزات در حفرات مواد متخلخل سیلیکاتی، روش مناسب برای پایدار کردن اکسیدها و ذرات فلزی پخش شده در داخل تخلخلها است [۲۹].

پژوهش های زیادی در زمینه جذب گاز توسط مواد متخلخل سيليكاتي انجام نشده است. الـدر و همكـارانش [٣٠]، جـذب هيـدروژن را در MCM-41، گـزارش کردنـد. تـاکی و همکارانش [۳۱] رفتار جـذب هيـدروژن را در مـواد متخلخـل سیلیکاتی اصلاحشدہ با گروہہای سیالون مختلف را مورد پژوهش قرار دادند و گزارش نمودند که نـوع گـروههـای آلـی بر خواص فیزیکی و سطحی تاثیر مستقیم دارد و در نتیجـه بـر رفتار جـذب هيـدروژن تـاثير گـذار اسـت. هـمچنـين وو و همکارانش [۳۲]، جذب هیدروژن را در MCM-41 اصلاح شده بهوسیله یونهای فلزی نیکل، کروم، آهـن و کبالـت در دمـای °C - (۷۷ K) بررسی کردند. نتایج کار این گروه نشان داد که وارد شدن نیکل تا اندازهای که نظم ساختاری مواد متخلخل سیلیکا را مختل نکند بر رفتار جذب هیدروژن تاثیر مثبت دارد، اما یون،های فلزی دیگر تاثیر چندانی در افزایش قابلیت جذب هیدروژن در این نوع مواد ندارد. پیش از این توسط پرسانتز و همكارانش [۱۴]، رفتار جاذبهایی چون SBA-15، MCM-41، SBA، MCM-48 و HMS همراه با تلفيق فلزاتي مثل پـالاديوم و نيكـل بررسی شده و گزارش شده که خواص جذب هیدروژن در مواد متخلخل مي تواند بهوسيله چندين روش اصلاح سطح مانند وارد كردن فلزات انتقالي درون شبكه مواد متخلخل افزايش یابد. پالادیوم و نیکل از جمله فلزات انتقالی هستند که برای جذب هیـدروژن خـواص مناسـبی از خـود نشـان دادهانـد کـه می توانند به وسیله اصلاح سطح در مواد متخلخل سیلیکا برای کاربردهای ذخیرهسازی هیدروژن استفاده شوند. اخیراً چیاهوانگ و همکارانش [۳۳]، نیز با استفاده از قالب مواد متخلخل سیلیکا، مواد متخلخل کربنی را تولید کردند و با تلفیق کبالت در درون ساختار این مواد نشان دادند که حضور کبالت تاثیر مثبت بر ظرفیت جذب هیدروژن دارد.

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۴

۱۵



شکل ۱- طرح وارهای از مراحل فرایند تهیه ماده مرکب نانوساختار SBA-16-0.5%Pd

با این حال، رفتار جذب هیدروژن مواد متخلخل سیلیکای SBA-16 با ساختار حفرات قفسهای شکل تاکنون بررسی نشده است. از آنجایی که شکل و ساختار حفرات مواد متخلخل سیلیکا بر خواص جذب گاز موثر است، انتظار میرود مواد متخلخل سیلیکای SBA-16 با ترکیبی از حفرات مـزو و میکـرو رفتاری متمایز از گونه های دیگر مواد متخلخل از خود نشان دهند. به این دلیل در پـ ژوهش کنـونی، تـ اثیر افـزودن پـالادیوم درون ساختار متخلخل سیلیکا SBA-16 بر رفتار جذب هیدروژن مورد بررسی واقع شده است. ماده متخلخل سیلیکا در اين پژوهش به روش سل- ژل تهيه شده، تلفيق فلز پالاديوم به ساختار با افزودن نمک این فلز بـه سـل در یـک مرحلـه انجـام گرفته است. در نهایت خواص فیزیکی و شیمیایی و ریخت (مورفولوژی) مواد تهیه شده بهوسیله پراشسنجی پرتو ایکس، جذب- واجذب گاز نيتروژن، ميكروسكوپ الكتروني روبشي مجهز به دستگاه طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) و انتقال فوریه فراسرخ ارزیابی شد. جذبهای همدمای هیدروژن نیز در دمای C °C (۱۹۶ – ۲۳ °C، (۷۷ K) و C °C (۱۵۰ K) و C °C (۳۰۳K) تا فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین خواص جذب- واجذب هیدروژن در مواد متخلخل سیلیکای اصلاحشده در مقایسه با مواد متخلخل سیلیکای خالص مطالعه شد.

۲– روش پژوهش

این بخش شامل روش تهیه SBA-16، ماده مرکب نانوساختار SBA-16-0.5%Pd و ارائه روش های مشخصهیابی برای بررسی ساختار، خواص فیزیکی و شیمیایی است.

SBA-16 روش تهیه SBA-16 و ماده مرکب نانوساختار SBA-16 – 0.5%Pd

روش تهیه مواد متخلخل در این پژوهش شامل دو مرحله مجزا است. بدین ترتیب که ابتدا ماده SBA-16 تهیه می شود. سپس، در مرحله بعدی، در اثر افزودن نمک کلرید پالادیوم به میزان ۵ میلی گرم، ماده مرکب نانوساختار SBA-0-05-Pd آماده می شود (شکل ۱). برای این منظور، ابتدا ۱۲۰ میلی لیتر از محلول اسید کلریدریک ۲ مولار در ۳۰ میلی لیترآب مقطر و ۴ گرم پودر F127 در دمای اتاق مخلوط و به میزان می شود. سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت، تحت فرایند همزدن با سرعت بالا قرار می گیرد. در پایان مرحله هیدرولیز، ذرات جامد سل در مخلوط مشاهده می شود. هر چه مدت زمان هیدرولیز بیش تر باشد، مقدار پودر بیش تری به دست می آید. پس از این مرحله برای تشکیل ژل، مخلوط پودر سفید رنگ در

نگهداری می شود تا مرحله پیرسازی انجام شود. سپس مخلوط حاصل تصفیه می شود و چندین بار توسط آب مقطر مورد عملیات شستشو قرار می گیرد. در مرحله پایانی پودر حاصل در آوِن خشک و در نهایت به مدت ۶ ساعت در دمای ۲°۵۵ در کوره، برای حذف فعالکننده و مواد آلی و برای ایجاد تخلخلها، حرارت داده می شود. بدین ترتیب، پودر سفید رنگ به دست می آید. هم چنین، برای تهیه ماده مرکب نانوساختار، مقدار مشخص کلرید پالادیوم (PdCl)، پس از اضافه کرئن بعد از اضافه شدن قطره- قطره TEOS به محلول، به مدت بعد از اضافه شدن قطره- قطره می شود. با نگهداری محلول بعد از اضافه شدن قطره- قراره که ژل نارنجی رنگی تشکیل مقدار مشود که پس از قرارگرفتن در کوره با دمای ۲°۵۰۵ به مدت می شود که پس از قرارگرفتن در کوره با دمای ۲°۵۰۵ به مدت ۶ ساعت به پودر قهوهای رنگ تبدیل می شود.

۲-۲- مشخصهیابی ساختار، خواص فیزیکی و شیمیایی برای بررسی ساختار مواد متخلخل مورد مطالعه از پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) در زوایای کوچک و بزرگ استفاده شد. پراش سنجی پرتو ایکس در زوایای بزرگ و پراش سنجی پرتو ایکس در زوایای کوچک به وسیله دستگاه مدل SAavance ایکس در زوایای کوچک به وسیله دستگاه مدل SAA مال ساخت شرکت BRUKER آمریکا، با طول موج ۶۰۴۵۴ نانومتر و آند مس با سرعت ۵۰/۰ درجه بر ثانیه انجام شد. برای مشخص کردن گروههای سطحی، از طیف سنجی انتقال فوریه فراسرخ (FTIR) با دستگاه مدل S70MNEX استفاده شد.

برای بررسی ریخت و مقادیر تقریبی عناصر در مواد متخلخل، از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی^۴ مدل Mirall Tescan مجهز به دستگاه طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) با ولتاژ ۲۰ کیلو ولت استفاده شد. برای جلوگیری از کلوخهشدن ذرات نانومتری قبل از تهیه تصاویر، عملیات تعلیقسازی صورت گرفت. برای اجرای این فرایند، مقدار ۱۵ م. گرم از پودر مورد نظر با اتانول مخلوط شد و بهمدت ۶ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک به شدت هم خورد تا ذرات

بهخوبی از هم جدا شوند. سپس مقداری از آن روی یک شیشه با ابعاد یک در یک سانتیمتر قرار داده شد و بهمدت یک ساعت در هوای آزاد حرارت دید تا خشک شود. پس از آن بهدلیل رسانا نبودن ذرات، لایه بسیار نازک از طلا روی آن پوشش داده شد تا تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی تهیه شود.

برای مشخص کردن پراکندگی اندازه حفرات و محاسبه سطح ویژه پودرها و قطر و حجم تخلخلها، از تحلیل جذب- واجذب گاز نیتروژن بهوسیله دستگاه مدل BELL-MINI2 در دمای ۲[°] ۱۹۶– (۲۷ K) استفاده شد. پیش از آن، نمونهها برای خروج گازها و رطوبت احتمالی موجود، در دمای ۲[°] ۱۵۰ حرارتدهی شدند.

جذب گاز هیدروژن، بهوسیله دستگاه ساخته شده در پژوهشکده صنعت نفت و گاز صورت گرفت. طرح وارهای از دستگاه ساخته شده در یژوهشکده نفت و گاز در شکل ۲ آمـده است. در این دستگاه مقدار ۲ گرم از جاذب نانوساختار، در ستون نمونه دستگاه گذاشته میشود. دستگاه به یک سیستم ایجاد خلاء متصل است و نمونه بهمدت ۲٫۵ ساعت در C°۰۰ بهمنظور واجذب همه گازهایی که از پیش در نمونه جذب شده است، حرارت داده می شود. سپس، دریچه های ۷2 و ۷4 بسته شده و گاز H₂ خالص تجاری از ظرف گاز بهسمت داخل تانک شارژ گاز، تزریق میشود. برای انجام آزمایش در دمای ثابت، تانک شارژ گاز و ستون نمونه، در حمام آب با دمای C°۰۰ قرار میگیرد. پس از رسیدن به دمای تعادلی، فشار گاز ابتـدایی با بستن دریچه ۷۱ و باز کردن دریچههای ۷2 و ۷3، برای عبور گاز H₂ به داخل ستون نمونه، اعمال میشود و سپس نمودار تغییرات فشار گاز بر حسب زمان، تا رسیدن به مقدار ثابت فشار، رسم میشود. گاز مرجع برای انجام آزمایش، گاز هلیوم است. انجام آزمایش با هلیوم نشان میدهد که قسمتی از اُفت فشار به دلیل انبساط گاز پس از باز شدن دریچه V2 است و پس از آن اُفت فشار با جذب گاز رابطهای ندارد و باید آن را به کاهش فشار کل نسبت داد. حجم جذب گاز H₂، با استفاده



شکل ۲– طرح وارهای از دستگاه جذب گاز [۳۴]



از رابطه SRK^۵ محاسبه می شود. همه آزمایش ها تحت فشار اتمسفر، بنابر آیین نامه امنیتی کارمندان تا حداکثر حدود ۱۰ بار قابل انجام هستند. جزئیات بیشتر این روش در کار پژوهشی علیزاده و همکارانش آمده است [۳۴].

۳- نتایج و بحث شکل ۳، نتایج حاصل از پراشسنجی پرتو ایکس را برای نمونه SBA-16-0/5%Pd خالص و ماده مرکب SBA-16-0/5%Pd نشان میدهد.

همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می شود، هیچ گونه قله بلندی مربوط به ساختار بلوری مواد متخلخل در قله مربوط به SBA-16 خالص مشاهده نمی شود و تنها یک قله بلند گنبدی شکل در محدوده ۱۵ تا ۳۰ درجه ظاهر شده است که نشاندهنده تشکیل ماده 16-SBA است. ماده 16-SBA همانند دیگر مواد متخلخل از قبیل SBA-14 است. ماده 16-SBA همانند غیربلوری است [۳۵–۳۷]. در نمودار پراش سنجی پرتو ایکس مربوط به ماده مرک PG (۵۵–۶۵-SBA (شکل ۳)، قله های بلند در زاویه پراش ۳۴، ۲۲، ۶۹ مو ۱/۰۰ درجه ظاهر شدهاند که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۳)، (۱۱۰)، (۱۰۱) و ۲۰-۳۲ و

DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.2.9]



شکل ۴- نمودار پراش پرتوی ایکس تحت زاویه کوچک برای نمونههای SBA-16-0.5% Pd خالص و ماده مرکب Pd %SBA-16-0.5

نشان دهنده قله های بلند مشخصه فاز اکسید پالادیوم هستند. نکته حائز اهمیت دیگر، حضور مقدار جزئی پالادیوم فلزی در کنار اکسید پالادیوم است که در نمودار، قله های مربوط به آن مطابق با کارت استاندارد ۱۰۴۳-۱۶۹، در زاویه تفرق برابر با ۴۰٫۵ ، ۴۰٫۵ و ۶۷ درجه مشخص شدهاند.

همان طور که گفته شد، فاز متخلخل سیلیکا به صورت غیربلوری ظاهر می شود، به همین دلیل برای شناسایی ساختار حفرات و بررسی نظم ساختاری، نیاز به پراش سنجی با پر توهای ایکس در زوایای کوچکتر است. در شکل ۴، نمودار پراش پر توهای ایکس تحت زاویه کوچک برای نمونه های SBA-16 آمده است. خالص و ماده مرکب Pd %SBA-16-0.5% Pd آمده است.

در شکل ۴ یک قله بلند مربوط به ماده SBA-16 خالص و دو قله کوچک در زوایای ۹۸/۵۰، ۱/۳۷ و ۱/۵۹ درجه نمایان شدهاند که مربوط به صفحات بلوری (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۱) شبکه مکعبی با تقارن فضایی Im3m است که با نتایج پژوهشهای دیگر [۳۹، ۳۹]، همخوانی دارد.

حضور قله های فوق، نشان دهنده نظم ساختاری مواد متخلخل سیلیکاتی تهیه شده در این پژوهش است. در مقایسه پراش پرتوهای ایکس مربوط به ماده مرکب نانوساختار ساخته شده با مواد متخلخل سیلیکای خالص، مشاهده می شود که شکل گیری فازهای اکسید پالادیوم درون حفرات مواد متخلخل

سیلیکا، منجر به کاهش شدت قله اصلی و حذف دو قله کوچکتر میشود. بهعبارت دیگر، نظم ساختاری این ماده مرکب با وارد شدن فلز پالادیوم و تشکیل شدن اکسیدهای آن کاهش مییابد.

در شکل ۵، برای تشخیص ریخت و اندازه تقریبی ذرات، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی برای هر دو نمونه همراه با نتایج طیفسنجی تفکیک انرژی ارائه شدهاند. شکل ظاهری ذرات در همه نمونهها تقریباً کروی شکل است. میانگین اندازه ذرات برای ماده 16-SBA حالص حدود ۳۵ نانومتر و برای ماده مرکب SBA-16-0.5%Pd برابر با حدود ۳۵ نانومتر است.

شکل ۵، نتایج کمی طیفسنجی تفکیک انـرژی مربـوط بـه مـاده مرکـب محتـوی پـالادیوم، حـدود ۸۹، پـالادیوم، ۷۷/۳۸ سیلیکون و ۲۱/۷۴ اکسیژن درصدوزنی را نشان میدهد.

نمودارهای جذب و اجذب گاز نیتروژن و نمودار پراکندگی اندازه حفرات نمونههای تهیه شده، در شکل ۶ مشاهده می شوند. این نمودارها مطابق با نمودار جذبی شماره IV آیوپاک است که به مواد متخلخل اختصاص دارد. در این نمودارها، در فشارهای نسبی کم، مقدار جذب با یک شیب یکنواخت افزایش می یابد که مربوط به جذب مولکول های 2 روی سطح داخل حفرهها، از طریق جذب تکلایه و جذب چندلایه است. حلقه پسماند، مربوط به کلوخه شدن مور و نمود که حلقه های پسماند متفاوتی برای نمونه 61-SBA می شود که حلقه های پسماند متفاوتی برای نمونه 61-SBA آمده است.

حضور حلقه پسماند در نمودار، مربوط به ساختار حفره در ماده متخلخل است. بنابراین، ساختار حفره ماده متخلخل می تواند از روی شکل حلقه پسماند تخمین زده شود. در اینجا نمونه 16-SBA خالص، حلقه پسماند نوع B دارد که نشان دهنده تشکیل مواد متخلخل با حفرههای شبکهای شکل است. در حالی که نمونه های ماده مرکب، حلقه پسماند نوع C

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۴



نمونههای SBA-16 خالص و ماده مرکب Pd %SBA-16-0.5

دارند (منافذ با شعاع متغیر). در واقع، حلقه C به مفهوم نمودار است که در این نوع حلقه پسماند، حفرهها به شکل مرکب دان^۷ هستند [۴۰].

نتایج حاصل از BET در جدول ۱، دیده می شود. با بررسی نتایج موجود در جدول ۱ مشاهده می شود که سطح ویژه نمونه های تهیه شده به ترتیب برای نمونه 16-SBA خالص و نمونه ماده مرکب SBA-16-0.5%Pd برابر ۷۹°، ۸۳m²/g و نمونه ماده مرکب ۵۳۷/۵۱m²/g SBA-16 است. این نتایج نشان می دهد اکسید پالادیوم و ذرات پالادیوم فلزی وارد شده در درون حفرات 36-SBA خالص قرار می گیرند و منجر به کاهش سطح ویژه ماده مرکب نسبت به 16-SBA خالص می شوند.

نمودار BJH نشان می دهد که SBA-16 خالص، یک ماده با تخلخلهای میکرو و تخلخلهای مزو است. به عبارت دیگر، نمودار پراکندگی اندازه حفره ها، تخلخلهای میکرو و تخلخلهای مزو را نشان می دهد. نسبت تخلخلهای میکرو و تخلخلهای مزو، به عوامل مختلف تاثیرگذار در فرایند تهیه و ساخت از جمله زمان، دما، نسبت سیلیس به ماده فعالکننده سطحی، ماده فعالکننده سطحی کمکی و افزودنی ها بستگی







ج شــکل ۵- الــف) و ب) تصـاویر میکروسـکوپی الکترونی نشر میـدانی نمونـه SBA-16 خــالص و ماده مرکبPd %SBA-16-0.5 و ج) طیفسـنجی تفکیک انرژی در ماده مرکب Pd %SBA-16-0.5

V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)	SBET(m ² /g)	نمونه
۰/۵۱	۲/۶	۷۹ ۰ /۸۳	SBA-16
۰/۸۳	۶/۱۸	220/21	SBA-16-0.5% Pd

جدول ۱. نتایج حاصل از تحلیل BET برای ماده SBA-16 خالص و ماده مرکب BB %SBA-16-0.5



و C[°] ۳۰ (۳۰۳ K) برای نمونه های SBA-16 خالص و SBA-16-0/5% Pd

دارد [۴۰]. در این پژوهش تاثیر تمامی عوامل بهجز افزودنیها ثابت منظور شدهاند.

پژوهشگران نشان دادهاند، میکروحفرات در دیوارههای مزوحفرات 16-SBA، از بلاکپلیاتیلناکسایدها (PEO) در تریبلاککوپلیمرها که هدایتکننده محلول آبیاند، سرچشمه می گیرد. از آنجاییکه بلاکپلیپروپیلناکسایدها (PPO) خیلی آبگریزند و سبب تشکیل ساختار درونی تخلخلهای مزو میشوند [۴۱] بهنظر میرسد تمایل گاز هیدروژن به نفوذ داخل حفرههای میکرو آبدوست بیشتر است. در ماده مرکب کاهش میزان میکرو تخلخلها و جابجایی قله مربوط به سمت کاهش میزان میکروتخلخلها و جابجایی قله مربوط به سمت میشود. بنابراین قابل انتظار است که با افزایش درصد تشکیل میکروتخلخلها در درون ساختار 30-SBA، میزان جذب گاز میکروتخلخلها در درون ساختار 30-SBA، میزان جذب گاز هیدروژن افزایش یابد.

آنچه حائز اهمیت است، این نکته است که میانگین قطر حفرهها در ماده مرکب در مقایسه با نمونه ماده متخلخل سیلیکای خالص افزایش مییابد. این نتایج نشان میدهد ذرات اکسیدی نانو مقیاس بهعلت بزرگتر بودن تخلخلهای میکرو، در

حین واقع شدن در درون حفرهها، مانع مسدود شدن آنها و باعث افزایش قطر میانگین حفرهها میشوند. با این حال، قطر میانگین و حجم حفرهها در ماده مرکب در حدی است که فضای خالی نانومتری در سیلیکای میزبان، برای ورود هیدروژن گازی کوچک باز است، گرچه بخش کوچکی از تخلخلها ممکن است با اجزای فلزات واسطه پُر شده باشند.

فضای خالی برای مولکولهای هیدروژن برای نفوذ در زمینه ماده متخلخل سیلیکا برای واکنش با ذرات فلزی، ذرات اکسیدی و گروههای سیالون داخل حفرات بسیار اهمیت دارد و این فضای خالی طبیعتاً بهعلت کوچک بودن اتمهای هیدروژن، فضای درون تخلخلهای میکرو را نیز شامل میشود. در کارهای پژوهشی گذشته نیز نتایج مشابهی در خصوص حضرور یونهای فلزی و ذرات اکسیدی نانو مقیاس، درون حفرات SBA-15

بررسی قابلیت جذب هیدروژن در این ترکیبات، با تغییر فشار در سه دمای متفاوت صورت گرفت (شکل ۷). علت انتخاب این دماها، بررسی قابلیت جذب هیدروژن، بالای دمای فوق بحرانی برای واکنشهای هیبریدی، تا دمای اتاق است. همان طور که قبلاً بیان شد، جذب فیزیکی هر نوع گازی در

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۴



شکل ۸– نمودار طیفسنجی تبدیل فوریه فراسرخ (FTIR) در ماده SBA-16 خالص

دمای C[°] دمای C[°] (K VV) یا بالاتر اتفاق میافتد که این جذب فیزیکی روی سطح یا بهخاطر محدودیت های عملی گاز یا چگالش موئینگی با مکانیزم پرشدن حجمی در نزدیکی دمای بحرانی گاز روی می دهد. نکته حائز اهمیت در این نمودارها، قابلیت جذب بیشتر هیدروژن در ماده مرکب در دمای C[°] SBA-16-0.5 در هر سه دما است. به نحوی که، ماده مرکب در دمای C[°] SBA-16-0.5 و فشار [°] ۲۰ کیلوپاسکال، حدود SBA-16-0.5 حاص جذب هیدروژن بیش تری دارد. به طور خلاصه افزایش قابلیت جذب در ماده مرکب حاوی پالادیوم را می توان به طور تقریبی به یک یا چند مورد زیر نسبت داد:

الف) از آنجایی که عوامل مهم، در جذب سطحی و حجمی مواد متخلخل، سطح ویژه و حجم حفرها است، انتظار می رود در مواد با سطح ویژه و حجم حفره های بالاتر، جذب بالاتری روی دهد. در این جا نیز مواد تهیه شده از این قاعده مستثنی نیستند و ماده مرکب محتوی پالادیوم، با سطح ویژه برابر با نیستند و ماده مرکب محتوی پالادیوم، با سطح ویژه برابر با دام/۵۱ متر مربع بر گرم، بیش ترین قابلیت جذب را به میزان ۰٫۶ میلی مول در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال و دمای C

ب) از عوامل دیگری که احتمالاً می تواند قابلیت جذب گاز هیدروژن را در ماده مرکب افزایش دهد مربوط به محتوی پالادیوم است. می توان بیان داشت که حضور درصد کمی از

یون فلزی پالادیوم در حفرههای مواد متخلخل سیلیکا موجب تشکیل هیبریدهای فلزی با واکنش Mⁿ⁺⁺H² شده، می تواند قابلیت جذب گاز هیدروژن را افزایش دهد. پیش از این، نتایج حاصل از پراشسنجی پرتوهای ایکس و طیفسنجی تفکیک انرژی، حضور مقدار کمی از یون فلزی پالادیوم را در کنار مقدار زیادی از اکسید پالادیوم تأیید نمودند. نقش حضور یونهای فلزی و تشکیل هیبریدهای فلزی در افزایش قابلیت جذب گاز هیدروژن، در کار پژوهشگران قبلی نیز قابل مشاهده

ج) از طرف دیگر، فرایند جذب گاز هیدروژن در مواد متخلخل سیلیکاتی را بدون در نظر گرفتن نقش یونهای فلزی و ذرات اکسیدی، میتوان به گروههای هیدروکسیل سطحی (OH)، که در حین تولید مواد متخلخل سیلیکاتی روی سطح حفرات شکل میگیرند، نسبت داد. تعداد گروههای هیدروکسیل جذب شده بر روی سطح با افزایش سطح ویژه و حجم حفرهها بیش تر میشوند و در نتیجه تمایل به جذب گاز هیدروژن را افزایش میدهند. در شکل ۸ طیف مربوط به طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، گروههای هیدروکسیل موجود در ارتعاش ساختار حلقهای سیلیکات O-S در ¹⁻N م۰۰/۴۸ cm جذب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si به صورت یک باند جذبی کوچک در ¹⁻N مربوط و یک باند جذبی بلند



در بازه Si-OH تا ۱۰۶۱، جذب مربوط به Si-OH نیز در ۹۶۰cm⁻¹ و قله جذبی مربوط بـه گـروه هیدروکسـیل یکـی در ۳۴۳۴/۲۵ cm⁻¹ و دیگری به اندازه خیلی ضعیف در ۵۸۰/۶۳cm⁻¹ دیده می شو د.

در شکل ۹، نمودار تغییر میزان جذب گاز هیدروژن در فشار ثابت ۲۰۰ کیلوپاسکال در سه دمای متفاوت برای ترکیبات تهیه شده مشخص است. همانطور که نتایج نشان میدهد، در هر دو ترکیب با افزایش دما، میزان جذب گاز هیدروژن کاهش مییابد. در حقیقت با افزایش دما به علت افزایش جنبش مولکولی، احتمال ساکن شدن اتمهای هیدروژن روی سطح کاهش و میزان فرار مولکول های هیدروژن از سطح، افزایش مییابد. بهعبارت دیگر با افزایش دما، جنبش مولکولی بر نیروی حاصل از برقراری پیوند هیدروژنی ناشی از تشکیل پیونـدهای هيدروژني غلبه مينمايد.

فرایند جذب گاز و بخار روی سطح جامد، معمـولاً گرمـازا است. این موضوع را با توجه به رابطه ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس G = H - T S نیز می توان تشریح کرد. از آنجایی که فرايند جذب يک فرايند خودبه خودي است، تغييرات انرژي آزاد گیبس(ΔG) منفی است. از طرفی تغییـرات آنتروپـی نیـز منفی است، زیرا با کاهش درجه آزادی همراه است (بعد از عمل جذب، حركت مولكولها از سه بعد به دو بعد كاهش مي يابد). بنابراین به خاطر منفی شدن کل عبارت، باید H منفی باشد که

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۴

این بهمعنی گرمازا بودن فرایند است. باید توجه داشت که قاعده فوق لزوماً برای فرایندهایی مانند جـذب از محلـول و مایسـیلی شدن صادق نیست، چرا که این فرایندها ممکن است با تخریب ساختار همراه باشد و تغییر آنتروپی مثبت را موجب شود. نتیجهای که از گرمازا بودن فرایند جـ ذب گرفتـه مـیشـود ایـن است که پیشرفت جذب گاز (تحت شرایط تعادل)، با کاهش دما افزایش می یابد [۴۳].

دادههای تعادل و دادههای پیشبینی شده در مـورد حـداکثر ظرفیت یک جاذب با استفاده از مدلهای جذب سطحی همدما، اساس طراحی سیستمهای جذب است. در حقیقت برای مطالعه رفتار تعادلی فرایند جذب، از دادههای تجربی به منظور بهدست آوردن مدل جذب همدمای تعادلی استفاده می شود. از معادلات جذب همدما، با استفاده از مبانی نظری برای توصیف جذب همدمای گاز هیدروژن در مواد متخلخل سیلیکا، می توان دو نوع جذب همدماي لانگماير أو فرندليش أرانام برد. جذب همدمای لانگمایر بهصورت زیر تعریف میشود [۴۴]: (1)

 $q = q_m(k_l p/(1+k_l p))$

مقدار q_m حداکثر جذب است و K_l ثابت لانگمایر نامیده می شود و از نسبت k_a که k_a ثابت جذب و k_b ثابت دفع است بەدست مىآيد. جذب ھمدماى فرنـدليش نيـز بـەصـورت زيـر تعريف مي شود:

 $q = k_f p^{(1/n)}$ (٢)

عامل kf ثابت فرندلیش و n عامل عـدم تجانس انـد کـه بـه ظرفیت جذب جاذب و توانایی جـذب شـدن مولکولهـای گـاز مربوط میشوند و در مقایسه با دادههای بهدست آمده با این معادلـه حاصـل مـی شـوند. بـرای ۱<n پدیـده جـذب سـطحی فرایندی مناسب است (۴۵، ۴۶]. شکل ۱۰ مقایسه نتایج آزمایشگاهی با این دو مدل جذب را نشان میدهد. دادههای مربوط به این مقایسه در جدول ۲ مشخص شده است.

با افزایش دما مقدار q_m کاهش می یابد. این نتایج نیز با یافته های دیگر پژوهشگران مطابقت دارد که جـذب ایـن گازها بر روی مواد متخلخل سیلیکای اولیه و مواد متخلخل

DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.3.2.9]

۲٣

					<i>, ,</i>	
	SBA-16-Pd			SBA-16	نمونه	
۳۰۳	100	VV	۳۰۳	100	VV	T(K)
۰٫۲۲۷۳	1,8884	1/7741	•/1714	°/717A	1,174	$q_m(mmol.g^{-1})$
۰/۰۱۶۵	•,••YY	৽៸৽৽۲٩	۰٫۰۰۶۴	۰٫۰۰۴۷	۰٫۰۰۲۹	K_L (bar ⁻¹)
৽/ঀঀ৵١	۰/۹۹۸۴	৽៸ঀঀঀঀ	৽ৢঀঀ৾৾৾৾৻٣	৽៸ঀ৲ঀঀ	•/ ٩ ٩٩٧	R^2
°,°184	۰٫۰۰۷۳	°/°11۴	৽៸৽৽٣٩	٥٫००٣١	৽៸৽৽٧٢	$K_f(mmol.g^{-1}.bar^{-1/n})$
۰,۴۲۸۶	৽৻٧٩۶١	۰ <i>,</i> ۷۶۳۹	۰ <i>/</i> ۶۰۷۰	•,8091	۰ _/ ۷۶۷۷	1/n
۰٬۹۹۷۸	•/9994	۰/۹۹۸۵	۰/۹۹۷۴	৽৻ঀঀ৾৾৾৾ঀৼ	•, ٩ ٩٧٢	\mathbb{R}^2

جدول ۲ – دادههای مقایسه ای نتایج آزمایشگاهی بر اساس مدل جذب هم دمای لانگمایر

نمونه T(K)	SBA-16			SBA-16-Pd		
	VV	100	٣.٣	VV	100	٣٥٣
q _m (mmol.g ⁻¹)	1,1224	0,717A	۰/۱۷۱۹	1/2741	1,8898	•_7777٣
$K_L(bar^{-1})$	৽៸৽৽۲٩	۰٫۰۰۴۷	۰٫۰۰۶۴	°,°°79	•, • • Y Y	۰/۰۱۶۵
R^2	• _/ ٩٩٩٧	৽៸ঀ৸ঀঀ	۰٬۹۹۷۳	৽៸ঀঀঀঀ	•/9914	৽/ঀঀ৾৾৽ঀ
K _f (mmol.g ⁻¹ .bar	৽៸৽৽٧٢	٥/٥٥٣١	۰٬۰۰۳۹	°/°114	۰, ۰ ۰ ۷۳	°/°184
1/n	°_V9VV	• /8091	۰ <i>٫</i> ۶۰۷۰	৽ৢ৾৾৾৴۶۳ঀ	৽៸៴ঀ৾৾৾৴ঀ	•,4779
\mathbf{R}^2	৽/ঀঀ৾৾৾৴٢	•/ ٩ ٩۶۴	۰٬۹۹۷۴	۰٬۹۹۸۵	• _/ ٩٩٩۴	•,٩٩٧٨

و فرندلیش در سه نمونه و در سه دمای مختلف

سیلیکای حاوی فلز رابطه عکس با دما دارد. این واقعیت نتیجه بهدست آمده از جـذب هـمدمـای لانگمـایر مبنـی بـر داشتن رابطه عكس بين جذب گاز و دما را تاييـد مـيكنـد. همچنین، تمامی مقادیرn بزرگتر از ۱ است. بنابراین فرایند جذب گاز هیدروژن، بر روی این جاذب مناسب است. با توجه به داده های R² (حداقل مربعات خطا)، هر دو مدل نشان دهنده مدل جذب مناسبی هستند، اما مدل لانگمایر تطابق بهتری نسبت به مدل فرندلیش در نمونه مواد متخلخل سیلیکای اولیه از خود نشان میدهد. این در حالی است که در دو نمونه حاوى فلز، مدل جذب فرندليش تطابق بهترى دار د.

۴- نتیجه گیری

الف- در این مقاله ابتدا ماده SBA-16 خالص به روش سل- ژل با استفاده از فعالکننده سطحی پلورانیک F127 در دمای پایین و ماده مرکب SBA-16-0.5%Pd بهروش مشابه، با افزودن نمک کلرید پالادیوم بهصورت تک مرحلهای تهیـه شىد.

ب- بررسیهای پراش پرتوهای ایکس در زوایای کوچک و بزرگ و طیفسنجی تفکیک انرژی، تشکیل فاز سیلیکای غیربلوری را در کنار فازهای بلوری اکسید پالادیوم و مقدار کمی یون های فلزی نشان دادند.

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۴



DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.13

- ج با وارد شدن یون های فلزی و ذرات اکسیدی در داخل حفرات مواد متخلخل سیلیکاتی، نظم ساختاری کاهش مییابد. سطح ویژه برای ماده متخلخل سیلیکای خالص و ماده مرکب متخلخل سیلیکا – پالادیوم، بهترتیب برابر با ماده مرکب ۸۳ میلیکا – پالادیوم، بهترتیب برابر با
- د- افزودن پالادیوم منجر به افزایش درصد تخلخلهای میکرو نسبت به تخلخلهای مزو در ساختار می شود که بیشترین میزان جذب گاز در فشار ۲۰۰kPa و در دمای C[°] ۹۹۱- (۷۷ K) برای ماده مرکب حاوی پالادیوم، معادل ۹۰/۰ میلی مول بر فشار است که حدود ۳۵/۴۹٪ نسبت به SBA-16 خالص جذب هیدروژن بیش تری دارد.

واژه نامه

مراجع

- 1. mesoporous silica
- 2. mobil catalic materials- number 41
- 3. Santa Barbara Amorohous
- FESEM (field-emission scanning electron microscope)
- Momirlan M., Veziroglu, T.N., "Current Status of Hydrogen Energy", *Renewable Sustainable Energy Reviews*, Vol. 141, pp. 141-179, 2002.

ه- در نمونه SBA-16 جذب از مدل همدمای لانگمایر تبعیت

مى كند و بهصورت تك لايه رُخ مى دهد. مـدل جـذب مـاده

مرکب در دمای C °C (۱۵۰ K) و C °C (۳ ۳ K) از

نویسندگان مقاله بر خود لازم میدانند که از دانشگاه سمنان و

شرکت نانو نافذ پیشرو کویر واقع در پارک علم و فناوری

جذب همدماي چندلايه و فرندليش تبعيت ميكند.

۵– تقدیر و تشکر

دانشگاه سمنان تقدیر و تشکر نمایند.

- Slattery, D.K, Hampton, M. D., Proceedings of the 2002 US DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405, Florida.
- Makhseed, S., Samuel, J., "Hydrogen Adsorption in Microporous Organic Framework Polymer", *Chemical Communications*, Vol. 36., pp. 4342-4344, 2008.
- Schlapbach, L., Zuttel, A., "Hydrogen Storage Materials for Mobile Applications, *Nature*, Vol. 414, pp. 353–8, 2001.
- Thomas, K.M., "Hydrogen Adsorption and Storage on Porous Materials", Northern Carbon Research Laboratories, School of Natural Sciences, University of Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne NE1 7RU, 2006.
- Seayad, A.M., Antonelli, D.M., "Recent Advances in Hydrogen Storage in Metal-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials", *Advance Materials*, Vol. 16, pp. 765–77, 2004.
- Zuttel, A., "Materials for Hydrogen Storage", Materials Today, Vol. 6, pp. 24–33, 2003.

- 5. Soave-Redlich-Kwong equation
- capillary
- 7. Ink-bottle pores
- 8. Langmuir
- 9. Frendlich
- 8. Hynek, S., Fuller, W., Bentley J., "Hydrogen Storage by Carbon Sorption", *International Hydrogen*
- Energy, Vol. 22, 6, pp. 601-610, 1997.
 9. Fakioglu, E, Yurum, Y, Veziroglu, TN., "A Review of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and Its Compounds", *International Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp.1371–6, 2004.
- Genma, R., Okada, N., Sobue, T., Uchida, H.H., "Mechanically Milled Alanates as Hydrogen Storage Materials", *International Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 309–11,2006.
- Sakintuna, B., Darkrim, F.L., Hirscher, M., "Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage: A Review", *International Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 1121–40, 2007.
- 12. Dong, J., Wang, X., Xu, H., Zhao, Q., Li, J., "Hydrogen Storage in Several Microporous Zeolites", *International Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 4998–5004, 2007.
- Prasanth, K.P., Pillai, R.S., Bajaj, H.C., Jasra, R.V., Chung, H.D., Kim, T.H., Song, S.D. "Adsorption of Hydrogen in Nickel and Rhodium Exchanged Zeolite X", *International Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 735–45, 2008.

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۴

۲۵

DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.3.13

- Prasanth, K.P., Pillai, R.S., Sunil, A.P., Bajaj, H.C., Jasra, R.V., Chung, H.D., Kim, T.H., Song, S.D. "Hydrogen Uptake in Palladium and Ruthenium Exchanged Zeolite X", Journal *Alloys Compound*, Vol. 466, pp. 439–46, 2008.
- Prasanth, K.P., Bajaj, H.C., Chung, H.D., Choo, K.Y., Kim, T.H., Jasra, R.V., "Hydrogen Sorption in Transition Metal Modified ETS-10", *International Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 888–96, 2009.
- Darkrim, F.L., Malbrunot, P., Tartaglia, G.P., "Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes", *International Hydrogen Energy*, Vol. 27, pp. 193–202, 2002.
- 17. Li, Y., Zhao, D., Wang, Y., Xue, R., Shen, Z., Li, X., "The Mechanism of Hydrogen Storage in Carbon Materials", *International Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 2513–7, 2007.
- Xu, W.C., Takahashi, K., Matsuo, Y., Hattori, Y., Kumagai, M., Ishiyama, S., "Investigation of Hydrogen Storage Capacity of Various Carbon Materials", *International Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 2504–2512, 2007.
- Li, J., Cheng, S., Zhao, Q., Long, P., Dong, J.X., "Synthesis And Hydrogen Storage Behavior of Metal Organic Framework MOF-5", *International Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 1377–82, 2009.
- 20. Liu, Y.Y., Zheng, J.L., Zhang, J., Xu, F., Sun, L.X., "Improved Hydrogen Storage in The Modified Metal Organic Frameworks by Hydrogen Spillover Effect", *International Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 4005– 10, 2007.
- 21. Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M., Yaghi, M.O., "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks", *Science*, Vol. 300, pp. 1127–1139, 2003.
- 22. Wang, Y., Zhao, D., "On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates", *Chemical Reviews*, Vol. 107, pp. 2821–2860, 2007.
- Branton, P.J., Hall, P.G., Sing, K.S.W., Reichert, H., Schuth, F., Unger, K.K., "Physisorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, A Model Mesoporous Adsorbent", *Journal Chemistry Society*, Vol. 90, pp. 2965–2967, 1994.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuil, J.C., Beck, J.S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism", *Nature*, Vol. 359, pp. 710–712, 1992.
- 25. Serrano, D.P., Uguina, M.A., Sanz, R., Castillo, E., Rodriguez, A., Rodriguez, Sanchez, P., "Preparation by the Sol-Gel Method of Raw Materials for the Synthesis of Ti Containing Zeolites", *Microporous. Mesoporous. Materials*, Vol. 69, pp. 197-208, 2004.
- 26. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., "Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with

Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Science*, Vol. 279, pp. 548–552, 1998.

- 27. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Synthesis of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures", *Journal American Chemical Society*, Vol. 120, pp. 6024–6036, 1998.
- 28. Sun, H., Tang, Q., Du, Y., Liu, X., Chen, Y., Yang, Y., "Mesostructured SBA-16 with Excellent Hydrothermal, Thermal and Mechanical Stabilities: Modified Synthesis and Its Catalytic Application", *Colloid Interface Science*, Vol. 333, pp. 317–323, 2009.
- 29. Donghai, S., Zhimin, L., Jun, H., Buxing, H., Jianling, Z., Ying, H., "Surface Sol–Gel Modification of Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15 with TiO₂ in Supercritical CO₂", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 80, pp. 165-171, 2005.
- 30. Hayward, R.C., Alberius-Henning, P., Chmelka. B.F., Stucky, G.D., "The Current Role of Mesostructures in Composite Material and Device Fabrication", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 44/45, pp. 619–24, 2001.
- Edler, K.J., Reynolds, P.A., Branton, P.J., Trouw, F.R., White, J.W., "Structure and Dynamics of Hydrogen Sorption in Mesoporous MCM-41", *Journal Chemical Society*, Vol. 93, pp. 1667–74, 1997.
- 32. Takei, T., Houshito, O., Yonesaki, Y., Kumada, N., Kinomura, N., "Porous Properties of Silylated Mesoporous Silica and Its Hydrogen Adsorption", *Solid State Chemistry*, Vol. 180, pp. 1180–7, 2007.
- 33. Wu, C., Gao, Q., Hu, J., Chen, Z., Shi, W., "Rapid Preparation, Characterization and Hydrogen Storage Properties of Pure and Metal Ions Doped Mesoporous MCM-41", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 117, pp.165–9, 2009.
- 34. Chia Huang, Ch., Li, Y., Wang, Y.W., Chen, Ch.H., "Hydrogen Storage in Cobalt-Embedded Ordered Mesoporous Carbon", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp.3994–4002, 2013.
- 35. Mohamadalizadeh, A., Towfighi, J., Rashidi, A.M., Mohajeri, A. and GolKar, M.M., "Modification of Carbon Nanotubes for H₂S Sorption", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, pp. 8050– 8057, 2011
- 36. Morère, J., Tenorio, M.J., Torralvo, M.J., Pando, C., Renuncio, J.A.R., Cabanas, A., "Deposition of Pd into Mesoporous Silica SBA-15 Using Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 56, pp. 213–222, 2011.
- 37. Yousefpour, M., Taherian, T., "The Effects of Ageing Time on The Microstructure and Properties of Mesoporous Silica-Hydroxyapatite", *Superlattices* and Microstructures, Vol. 54, pp. 78-86, 2013.

.طاهریان، ز.، یوسف پور، م.ع.، فقیهی ثانی، م.ع.، نعمتی، ع.، "تهیه نانو کامپوزیت MCM-41/HA و بررسی رفتار زیست تخریب پذیری"، مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۱، شمارهٔ ۱، ص ۱–۹، بهار ۱۳۹۱.

- 39. Jin, Zh., Wang, X., Cui, X.,"A Two-Step Route to Synthesis of Small-Dored and ThicK-Walled SBA-16-type Mesoporous Silica under Mildly Acidic Conditions", *Journal Colloid & Interface Science*, Vol. 307, pp.158–165, 2007.
- 40. Cheng, C., Lin, Y., Cheng, H., Chen, Y., "The Effect and Model of Silica Concentrations on Physical Properties and Particle Sizes of Three-Dimensional SBA-16 Nanoporoue Materials", *Journal of Chemistry Physic Letter*, Vol. 382, pp. 496-501, 2003.
- 41. Gobin, O.C., "SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption Properties", PhD Thesis, Laval University, Ste-Foy, Quebec, Canada, 2006.
- 42. Prasanth, K.P., Manoj, C., Bajaj, H.C., Kim, T.H., Jasra R.V., "Hydrogen Sorption in Transition Metal

Modified Mesoporous Materials", *International Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 2351-2360, 2010.

 Hiyoshi, N., Yogo, K., Yashima, T., "Adsorption Characteristics of Carbon Dioxide on Organically Functionalized SBA-15", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 84, pp. 3357–3365, 2005.

- 45. Geankoplis, C.J., "*Transport Processes and Separation Process Principles*", 4th edition, Prentice Hall, 2003.
- 46. Khalili, S., Ghoreyshi, A.A., Jahanshahi, M., Pirzadeh, K., "Enhancement of Carbon Dioxide Capture by Amine Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube", *Clean Soil Air Water*, Vol. 41, pp. 948-939, 2013.