

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

مردعلی یوسف پور<sup>۱\*</sup>، فاطمه صفری کوشالی<sup>۱</sup> و بهنام خوش اندام<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۲/۰۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۰۶/۱۵)

**چکیده** - در این پژوهش قابلیت جذب هیدروژن در مواد متخلخل پالادیم SBA-16 اصلاح شده با فلز واسطه پالادیم با دما مورد بررسی قرار گرفت. مواد متخلخل پالادیم دارای داشتن سطح ویژه و قابل کنترل بودن پراکندگی و اندازه تخلخلها در محدوده جذب و ذخیره زی گاز هیدروژن را دارند. ماده متخلخل SBA-16 دارای داشتن ساختار بلوری به شکل مکعب همراه با کانالی روباز برای این منظور می تواند کار رود. برای ماده مرکب نانوساختار و اضافه کردن نمک کلرید پالادیم به ماده، کاتالیزور سل-ژل تک ای استفاده شد. رسازی در دمای ۲۰۰°C مدت ساعت انجام شد. در نهایت برای ایجاد حفرات و حذف ماده فعال کننده، ماده در دمای ۲۰۰°C مدت ساعت کلسه. مواد به وسیله پراش اشعه ایکس زاویه بزرگ و زاویه کوچک، جذب گاز هیدروژن تا فشار ۱۰۰ kPa و در سه دمای ۲۰°C (K) - ۲۰°C (K) و ۲۰°C (K) و جذب-واجذب گاز تروژن انجام گرفت. ر میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه و پخش داده صورت پذیرد. مقدار پالادیم، سیکون و اکسیژن حسب درصدوزن و تفکیک انرژی اندازه گیری و ندها و گروه های ماده کالی خالص با دستگاه تید فوریه فراسرخ مورد ارزی قرار گرفت. چ حاصل از پراش پرتو ایکس و حضور ذرات فلزی و اکسید پالادیم در حفرات ماده کالی بلوری را تد کرد. و نتایج حاصل از جذب-واجذب گاز تروژن مشخص کرد با افزودن پالادیم سطح ویژه نسبت به ماده خالص کاهش می. سطح ویژه برای ماده کالی خالص و برای ماده مرکب نانوساختار حاوی پالادیم برابر با  $m^2/g$  و  $m^2/g$  دست آمد. مشاهده شد که جذب گاز هیدروژن در ماده مرکب نانوساختار حاوی پالادیم در مقایسه با ماده کالی خالص رو به افزایش بوده در حالی که با افزایش دما رو کاهش داشت. نتایج نشان داد که در ماده مرکب نانوساختار حاوی پالادیم، مقدار جذب گاز هیدروژن در دمای ۲۰°C - روی داده است.

واژگان کلیدی: ماده متخلخل SBA-16، جذب هیدروژن، فرآ - ژل، پالادیم

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: myousefpor@semnan.ac.ir

# Evaluation of Ability of Hydrogen Adsorption in SAB-16/Pd Nanostructure Composite

M.A. Yousefpour<sup>1\*</sup>, F. Safari Kooshali<sup>1</sup> and B. Khoshandam<sup>2</sup>

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 crystal structure and open pores. Single-stage sol-gel method was used to produce nanostructure composite from salt of palladium (PdCl<sub>3</sub>) 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 adsorption 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 538m<sup>2</sup>/g for SBA-16 and SBA-16/Pd, respectively. Hydrogen adsorption in nano structure composite was decreasing with temperature in comparison with SAB-16. On the other hand, the maximum hydrogen adsorption in the nano structure composite containing palladium was obtained at -196°C (77 K).

**Keywords:** Mesoporous SBA-16, Hydrogen adsorption, Sol – Gel route, Palladium

## فهرست علائم

ساعت	hr	کلوین	K
میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی	FESEM	درجه سانتی گراد	°C
اورتوسیلیکات	TEOS	پراش سنجی پرتوهای ایکس	XRD
کلرید پالادیوم	PdCl <sub>3</sub>	طیف سنجی تفکیک انرژی	EDS
اسید کلریدریک	HCl	طیف سنجی فراسرخ	FTIR

## فهرست علائم اختصاری

ثابت دفع	$k_b$	بیشترین مقدار جذب	$q_m$
عامل عدم تجانس	$n$	ثابت تعادلی لانگمایر	$k_i$
ثابت فرندلیش	$k_f$	ثابت جذب	$k_a$

## ۱- مقدمه

مختلفی مثل فرایندهای تولید، حمل و نقل، ذخیره سازی و تامین موارد ایمنی لازم استفاده می شود [۲]. ذخیره سازی موثر هیدروژن برای کاربرد آن در زمینه های گوناگون لازم است [۳].

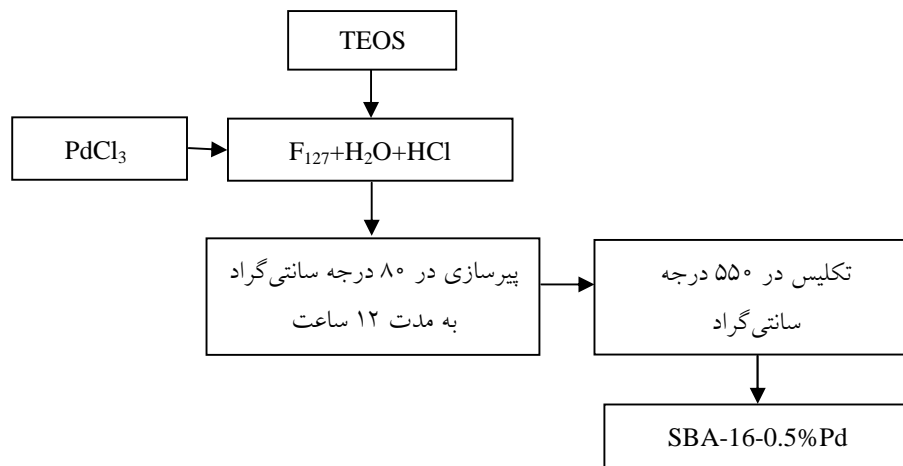
هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی پاک در آینده به حساب می آید [۱]. هیدروژن به عنوان حامل انرژی در زمینه های

روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن شامل ذخیره‌سازی گاز فشار بالا، هیدروژن مایع و هیدروژن حالت جامد در جاذب‌ها است [۴]. از میان این روش‌ها، ذخیره هیدروژن حالت جامد در جاذب‌ها [۵، ۶]، توسط چندین پژوهشگر به‌عنوان روشی برای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد توجه بوده است [۷]. هم‌چنین، پژوهشگران زیادی بر روی بررسی ذخیره‌سازی هیدروژن در هیبریدهای فلزی، هیبریدهای ترکیبی [۸-۱۰]، ژئولیت‌ها [۱۱-۱۳]، تیتانوسیلیکات‌ها [۱۴]، مواد کربنی [۱۵-۱۷]، شبکه‌های آلی - فلزی [۱۸-۲۰] متمرکز شده‌اند.

از سوی دیگر، پژوهشگران زیادی مواد متخلخل را در کاربردهایی مانند روش جذب، جدایش مولکولی، کاتالیست‌ها، الکترونیک و حسگرهای گازی بررسی کرده‌اند [۲۱]. مواد متخلخل سیلیکاتی<sup>۱</sup> مانند HMS، MCM-41، MCM-48 و SBA-15 در کاربردهای مربوط به پدیده جذب موثر بوده‌اند [۲۲]. این مواد ساختار متخلخل عالی، سطح ویژه بالا و پراکندگی اندازه حفره‌های قابل کنترل در محدوده ۲ تا ۱۰ نانومتر دارند. این ویژگی‌ها امکان انتخاب آن‌ها را برای کاربردهای جذب هیدروژن فراهم می‌سازد [۱۴]. در سال ۱۹۹۲ میلادی، دانشمندان شرکت موبیل، توسعه مواد متخلخل سیلیکاتی (MS41) به‌عنوان غربال مولکولی با ساختار هگزاگونال را گزارش کرده‌اند که با عناصر انتقالی متفاوت اصلاح شده می‌توانند به‌عنوان کاتالیست یا جاذب مورد استفاده قرار گیرند [۲۳، ۲۴]. اخیراً جوا و همکارانش ساخت مواد متخلخل سیلیکاتی نوع SBA<sup>۳</sup> با استفاده از کوپلیمرهای غیر یونی تری‌بلاک به‌عنوان قالب را گزارش کرده‌اند [۲۵، ۲۶]. این نوع فعال‌کننده می‌تواند به آسانی جدا شود. علاوه بر آن، این ماده غیرسمی، زیست تخریب پذیر و ارزان قیمت 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 به دلیل داشتن ساختار مکعب شکل سه بعدی همراه با کانال‌های روباز مطابق با گروه فضایی  $Im3m$  بیش‌تر

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

پژوهش‌های زیادی در زمینه جذب گاز توسط مواد متخلخل سیلیکاتی انجام نشده است. الدر و همکارانش [۳۰]، جذب هیدروژن را در MCM-41، گزارش کردند. تاکی و همکارانش [۳۱] رفتار جذب هیدروژن را در مواد متخلخل سیلیکاتی اصلاح شده با گروه‌های سیالون مختلف را مورد پژوهش قرار دادند و گزارش نمودند که نوع گروه‌های آلی بر خواص فیزیکی و سطحی تاثیر مستقیم دارد و در نتیجه بر رفتار جذب هیدروژن تاثیر گذار است. هم‌چنین وو و همکارانش [۳۲]، جذب هیدروژن را در MCM-41 اصلاح شده به‌وسیله یون‌های فلزی نیکل، کروم، آهن و کبالت در دمای  $^{\circ}\text{C} - (77\text{ K})$  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 یون‌های فلزی دیگر تاثیر چندانی در افزایش قابلیت جذب هیدروژن در این نوع مواد ندارد. پیش از این توسط پرسانتز و همکارانش [۱۴]، رفتار جاذب‌هایی چون SBA-15، MCM-41، MCM-48 و HMS همراه با تلفیق فلزاتی مثل پالادیوم و نیکل بررسی شده و گزارش شده که خواص جذب هیدروژن در مواد متخلخل می‌تواند به‌وسیله چندین روش اصلاح سطح مانند وارد کردن فلزات انتقالی درون شبکه مواد متخلخل افزایش یابد. پالادیوم و نیکل از جمله فلزات انتقالی هستند که برای جذب هیدروژن خواص مناسبی از خود نشان داده‌اند که می‌توانند به‌وسیله اصلاح سطح در مواد متخلخل سیلیکا برای کاربردهای ذخیره‌سازی هیدروژن استفاده شوند. اخیراً چیهوانگ 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.



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

## ۲- روش پژوهش

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

### ۲-۱- 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 می‌شود. سپس، در مرحله بعدی، در اثر افزودن نمک کلرید پالادیوم به میزان ۵ میلی‌گرم، ماده مرکب نانوساختار SBA-16-0.5%Pd آماده می‌شود (شکل ۱). برای این منظور، ابتدا ۱۲۰ میلی‌لیتر از محلول اسید کلریدریک ۲ مولار در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۴ گرم پودر F127 در دمای اتاق مخلوط و به میزان ۸٫۵ میلی‌لیتر محلول TEOS به صورت قطره قطره به آن اضافه می‌شود. سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت، تحت فرایند هم‌زدن با سرعت بالا قرار می‌گیرد. در پایان مرحله هیدرولیز، ذرات جامد سل در مخلوط مشاهده می‌شود. هر چه مدت زمان هیدرولیز بیش تر باشد، مقدار پودر بیش تری به دست می‌آید. پس از این مرحله برای تشکیل ژل، مخلوط پودر سفید رنگ در حمام گلیسرین در دمای حدود ۸۰°C به مدت ۱۲ ساعت

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 مزو و میکرو رفتاری متمایز از گونه‌های دیگر مواد متخلخل از خود نشان دهند. به این دلیل در پژوهش کنونی، تاثیر افزودن پالادیوم درون ساختار متخلخل سیلیکا SBA-16 بر رفتار جذب هیدروژن مورد بررسی واقع شده است. ماده متخلخل سیلیکا در این پژوهش به روش سل-ژل تهیه شده، تلفیق فلز پالادیوم به ساختار با افزودن نمک این فلز به سل در یک مرحله انجام گرفته است. در نهایت خواص فیزیکی و شیمیایی و ریخت (مورفولوژی) مواد تهیه شده به وسیله پراش سنجی پرتو ایکس، جذب-واجذب گاز نیتروژن، میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به دستگاه طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و انتقال فوریه فراسرخ ارزیابی شد. جذب‌های هم‌دمای هیدروژن نیز در دمای ۱۹۶°C (۷۷ K) - ۱۲۳°C (۱۵۰ K) و ۳۰°C (۳۰۳ K) 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.

نگهداری می‌شود تا مرحله پیرسازی انجام شود. سپس مخلوط حاصل تصفیه می‌شود و چندین بار توسط آب مقطر مورد عملیات شستشو قرار می‌گیرد. در مرحله پایانی پودر حاصل در آون خشک و در نهایت به مدت ۶ ساعت در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  در کوره، برای حذف فعال‌کننده و مواد آلی و برای ایجاد تخلخل‌ها، حرارت داده می‌شود. بدین ترتیب، پودر سفید رنگ به دست می‌آید. هم‌چنین، برای تهیه ماده مرکب نانوساختار، مقدار مشخص کلرید پالادیم ( $\text{PdCl}_2$ )، پس از اضافه‌کردن F127 به آب مقطر و اسید کلریدریک ۲ مولار افزوده می‌شود. بعد از اضافه شدن قطره-قطره TEOS به محلول، به مدت ۲۴ ساعت محلول به شدت هم‌زده می‌شود. با نگهداری محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$ ، ژل نارنجی رنگی تشکیل می‌شود که پس از قرارگرفتن در کوره با دمای  $55^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت به پودر قهوه‌ای رنگ تبدیل می‌شود.

#### ۲-۲- مشخصه‌یابی ساختار، خواص فیزیکی و شیمیایی

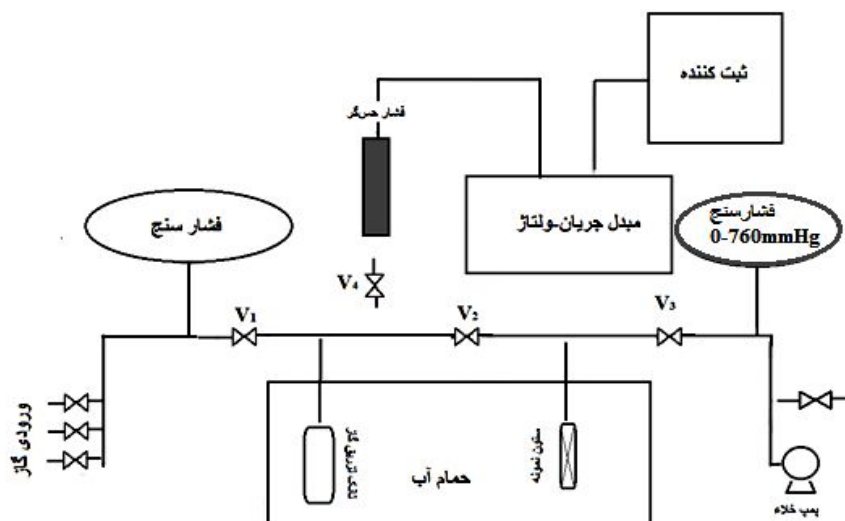
برای بررسی ساختار مواد متخلخل مورد مطالعه از پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD) در زوایای کوچک و بزرگ استفاده شد. پراش‌سنجی پرتو ایکس در زوایای بزرگ و پراش‌سنجی پرتو ایکس در زوایای کوچک به وسیله دستگاه مدل D8 Aavance ساخت شرکت BRUKER آمریکا، با طول موج  $1/5406$  نانومتر و آند مس با سرعت  $0/05$  درجه بر ثانیه انجام شد. برای مشخص کردن گروه‌های سطحی، از طیف‌سنجی انتقال فوریه فراسرخ (FTIR) با دستگاه مدل 870MNEX استفاده شد.

برای بررسی ریخت و مقادیر تقریبی عناصر در مواد متخلخل، از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی<sup>۴</sup> 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  $0/15$  گرم از پودر مورد نظر با اتانول مخلوط شد و به مدت ۶ دقیقه در دستگاه آتراسونیک به شدت هم خورد تا ذرات

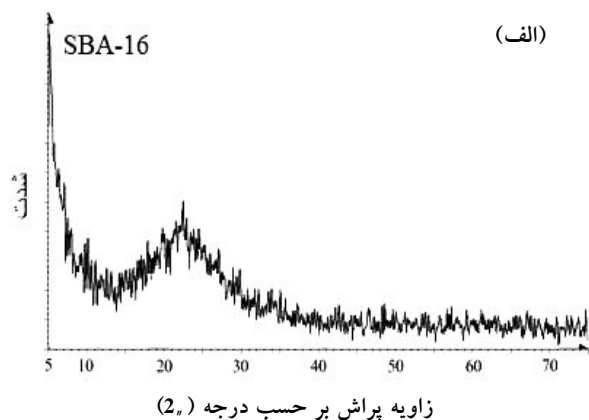
به‌خوبی از هم جدا شوند. سپس مقداری از آن روی یک شیشه با ابعاد یک در یک سانتی‌متر قرار داده شد و به مدت یک ساعت در هوای آزاد حرارت دید تا خشک شود. پس از آن به دلیل رسانا نبودن ذرات، لایه بسیار نازک از طلا روی آن پوشش داده شد تا تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی تهیه شود.

برای مشخص کردن پراکندگی اندازه حفرات و محاسبه سطح ویژه پودرها و قطر و حجم تخلخل‌ها، از تحلیل جذب-واجذب گاز نیتروژن به وسیله دستگاه مدل BELL-MINI2 در دمای  $196^{\circ}\text{C}$  ( $77\text{ K}$ ) استفاده شد. پیش از آن، نمونه‌ها برای خروج گازها و رطوبت احتمالی موجود، در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  حرارت‌دهی شدند.

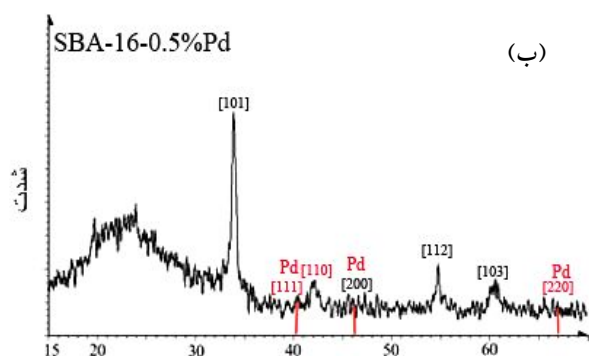
جذب گاز هیدروژن، به وسیله دستگاه ساخته شده در پژوهشکده صنعت نفت و گاز صورت گرفت. طرح واره‌ای از دستگاه ساخته شده در پژوهشکده نفت و گاز در شکل ۲ آمده است. در این دستگاه مقدار ۲ گرم از جاذب نانوساختار، در ستون نمونه دستگاه گذاشته می‌شود. دستگاه به یک سیستم ایجاد خلاء متصل است و نمونه به مدت  $2/5$  ساعت در  $200^{\circ}\text{C}$  به منظور واجذب همه گازهایی که از پیش در نمونه جذب شده است، حرارت داده می‌شود. سپس، دریچه‌های V2 و V4 بسته شده و گاز  $\text{H}_2$  خالص تجاری از ظرف گاز به سمت داخل تانک شارژ گاز، تزریق می‌شود. برای انجام آزمایش در دمای ثابت، تانک شارژ گاز و ستون نمونه، در حمام آب با دمای  $200^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد. پس از رسیدن به دمای تعادلی، فشار گاز ابتدایی با بستن دریچه V1 و باز کردن دریچه‌های V2 و V3، برای عبور گاز  $\text{H}_2$  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 آفت فشار به دلیل انبساط گاز پس از باز شدن دریچه V2 است و پس از آن آفت فشار با جذب گاز رابطه‌ای ندارد و باید آن را به کاهش فشار کل نسبت داد. حجم جذب گاز  $\text{H}_2$ ، با استفاده



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



زاویه پراش بر حسب درجه (2θ)



زاویه پراش بر حسب درجه (2θ)

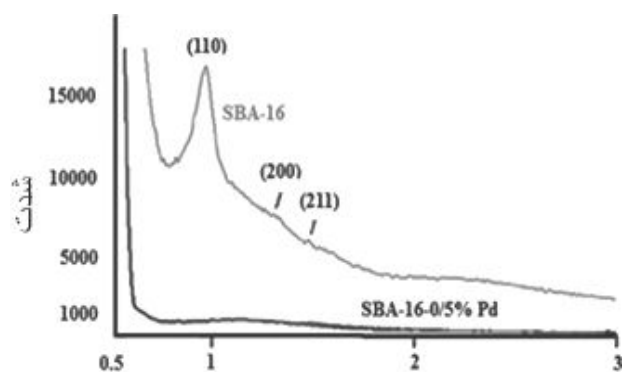
شکل ۳- نمودار پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های: الف) SBA-16 خالص و ب) ماده مرکب نانوساختار SBA-16-0.5%Pd

از رابطه SRK<sup>۵</sup> محاسبه می‌شود. همه آزمایش‌ها تحت فشار اتمسفر، بنابر آیین‌نامه 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 خالص و ماده مرکب SBA-16-0/5%Pd نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، هیچ‌گونه قله بلندی مربوط به ساختار بلوری مواد متخلخل در قله مربوط به SBA-16 خالص مشاهده نمی‌شود و تنها یک قله بلند گنبدی شکل در محدوده ۱۵ تا ۳۰ درجه ظاهر شده است که نشان‌دهنده تشکیل ماده SBA-16 است. ماده SBA-16 همانند دیگر مواد متخلخل از قبیل MCM-41 و SBA-15 دارای ساختار غیربلوری است [۳۵-۳۷]. در نمودار پراش‌سنجی پرتو ایکس مربوط به ماده مرکب SBA-16-0.5%Pd (شکل ۳)، قله‌های بلند در زاویه پراش ۳۴، ۴۲، ۵۴/۹ و ۶۰/۱ درجه ظاهر شده‌اند که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۳)، (۱۱۲)، (۱۱۰) و (۱۰۱)، منطبق با کارت استاندارد شماره ۱۰۲۴-۴۳ و



زاویه بر حسب درجه (2θ)

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

سیلیکا، منجر به کاهش شدت قله اصلی و حذف دو قله کوچک‌تر می‌شود. به عبارت 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 SBA-16 خالص حدود ۳۸ نانومتر و برای ماده مرکب SBA-16-0.5%Pd برابر با حدود ۳۵ نانومتر است.

شکل ۵، نتایج کمی طیف‌سنجی تفکیک انرژی مربوط به ماده مرکب محتوی پالادیوم، حدود ۰/۸۹ پالادیوم، 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 می‌شوند. 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 می‌یابد که مربوط به جذب مولکول‌های N<sub>2</sub> روی سطح داخل حفره‌ها، از طریق جذب تک‌لایه و جذب چندلایه است. حلقه پسماند، مربوط به کلوخه شدن (موئینگی) است. با مقایسه نحوه تغییر نمودار هم‌دما مشاهده می‌شود که حلقه‌های پسماند متفاوتی برای نمونه SBA-16 خالص و نمونه ماده مرکب SBA-16-0.5%Pd به دست آمده است.

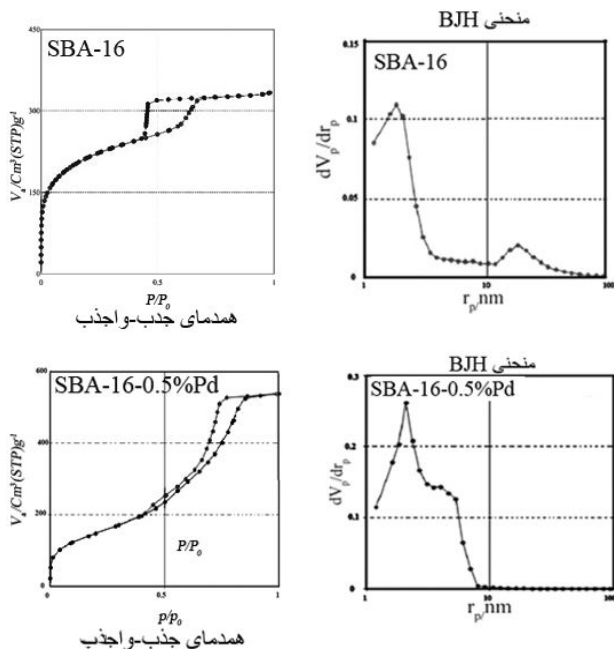
حضور حلقه پسماند در نمودار، مربوط به ساختار حفره در ماده متخلخل است. بنابراین، ساختار حفره ماده متخلخل می‌تواند از روی شکل حلقه پسماند تخمین زده شود. در اینجا نمونه SBA-16 خالص، حلقه پسماند نوع B دارد که نشان‌دهنده تشکیل مواد متخلخل با حفره‌های شبکه‌ای شکل است. در حالی که نمونه‌های ماده مرکب، حلقه پسماند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

نشان دهنده قله‌های بلند مشخصه فاز اکسید پالادیوم هستند. نکته حائز اهمیت دیگر، حضور مقدار جزئی پالادیوم فلزی در کنار اکسید پالادیوم است که در نمودار، قله‌های مربوط به آن مطابق با کارت استاندارد ۱۰۴۳-۴۶، در زاویه تفرق برابر با ۴۰/۵، ۴۶/۵ و ۶۷ درجه مشخص شده‌اند.

همان‌طور که گفته شد، فاز متخلخل سیلیکا به صورت غیربلوری ظاهر می‌شود، به همین دلیل برای شناسایی ساختار حفرات و بررسی نظم ساختاری، نیاز به پراش سنجی با پرتوهای ایکس در زوایای کوچک‌تر است. در شکل ۴، نمودار پراش پرتوهای ایکس تحت زاویه کوچک برای نمونه‌های SBA-16 خالص و ماده مرکب 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 ۰/۹۷، 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 [۳۸، ۳۹]، هم‌خوانی دارد.

حضور قله‌های فوق، نشان‌دهنده 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 می‌شود که شکل‌گیری فازهای اکسید پالادیوم درون حفرات مواد متخلخل

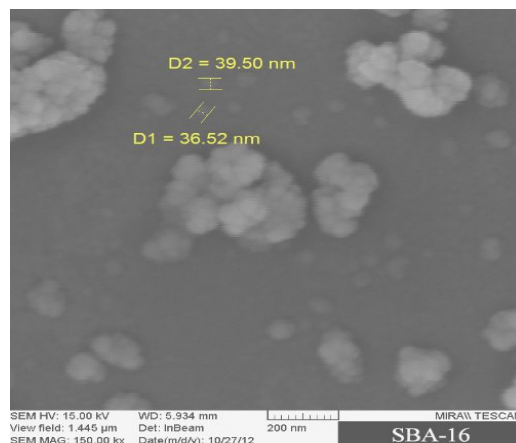


شکل ۶- نمودار BJH و نمودار همدمای جذب- واجذب برای نمونه‌های SBA-16 خالص و ماده مرکب SBA-16-0.5% Pd

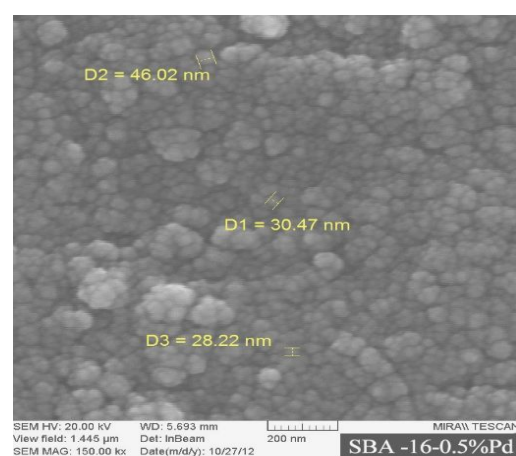
دارند (منافذ با شعاع متغیر). در واقع، حلقه C به مفهوم نمودار است که در این نوع حلقه پسماند، حفره‌ها به شکل مرکب دان هستند [۴۰].

نتایج حاصل از BET در جدول ۱، دیده می‌شود. با بررسی نتایج موجود در جدول ۱ مشاهده می‌شود که سطح ویژه نمونه‌های تهیه شده به ترتیب برای نمونه SBA-16 خالص و نمونه ماده مرکب SBA-16-0.5%Pd برابر  $790/83 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $537/51 \text{ m}^2/\text{g}$  است. این نتایج نشان می‌دهد اکسید پالادیوم ذرات پالادیوم فلزی وارد شده در درون حفرات SBA-16 خالص قرار می‌گیرند و منجر به کاهش سطح ویژه ماده مرکب نسبت به SBA-16 خالص می‌شوند.

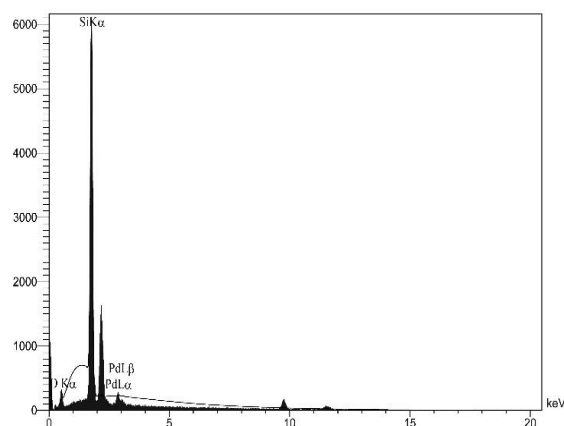
نمودار BJH نشان می‌دهد که SBA-16 خالص، یک ماده با تخلخل‌های میکرو و تخلخل‌های مزو است. به عبارت دیگر، نمودار پراکنندگی اندازه حفره‌ها، تخلخل‌های میکرو و تخلخل‌های مزو را نشان می‌دهد. نسبت تخلخل‌های میکرو و تخلخل‌های مزو، به عوامل مختلف تاثیرگذار در فرایند تهیه و ساخت از جمله زمان، دما، نسبت سیلیس به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



الف



ب



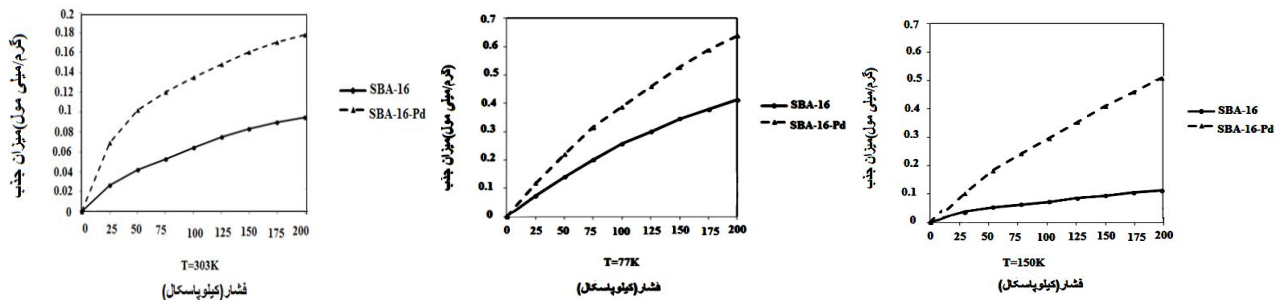
ج

شکل ۵- الف) و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی نمونه SBA-16 خالص و ماده مرکب SBA-16-0.5% Pd (ج) طیف‌سنجی تفکیک انرژی در ماده مرکب SBA-16-0.5% Pd



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

نمونه	SBET(m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
SBA-16	۷۹۰/۸۳	۲/۶	۰/۵۱
SBA-16-0.5% Pd	۵۳۷/۵۱	۶/۱۸	۰/۸۳



شکل ۷- نمودار جذب گاز هیدروژن از فشار صفر تا ۲۰۰ کیلو پاسکال در سه دمای ثابت ۱۹۶ °C (۷۷ K)، ۱۲۳ °C (۱۵۰ K)

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

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 پر شده باشند.

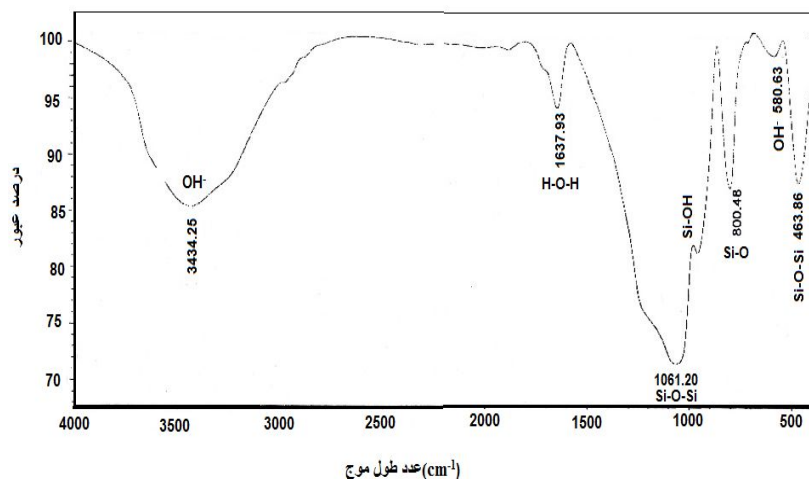
فضای خالی برای مولکول‌های هیدروژن برای نفوذ در زمینه ماده متخلخل سیلیکا برای واکنش با ذرات فلزی، ذرات اکسیدی و گروه‌های سیالون داخل حفرات بسیار اهمیت دارد و این فضای خالی طبیعتاً به‌علت کوچک بودن اتم‌های هیدروژن، فضای درون تخلخل‌های میکرو را نیز شامل می‌شود. در کارهای پژوهشی گذشته نیز نتایج مشابهی در خصوص حضور یون‌های فلزی و ذرات اکسیدی نانو مقیاس، درون حفرات SBA-15 گزارش شده است [۴۱، ۴۲].

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. همان‌طور که قبلاً بیان شد، جذب فیزیکی هر نوع گازی در

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

پژوهشگران نشان داده‌اند، میکرو حفرات در دیواره‌های مزو حفرات SBA-16، از بلاک‌پلی‌اتیلن‌اکسایدها (PEO) در تری بلاک‌کوپلیمرها که هدایت‌کننده محلول آبی‌اند، سرچشمه می‌گیرد. از آنجایی که 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 SBA-16-0.5% Pd، افزودن نمک کلرید پالادیوم، موجب کاهش میزان میکروتخلخل‌ها و جابجایی قله مربوط به سمت چپ، یا به‌عبارت دیگر سبب افزایش میزان میکروتخلخل‌ها می‌شود. بنابراین قابل انتظار است که با افزایش درصد تشکیل میکروتخلخل‌ها در درون ساختار SBA-16، 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



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

یون فلزی پالادیوم در حفره‌های مواد متخلخل سیلیکا موجب تشکیل هیبریدهای فلزی با واکنش  $M^{n+} + H_2$  شده، می‌تواند 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 است [۴۱].

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 بیشتر می‌شوند و در نتیجه تمایل به جذب گاز هیدروژن را افزایش می‌دهند. در شکل ۸، طیف مربوط به طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسرخ (FTIR)، گروه‌های هیدروکسیل موجود در نمونه SBA-16 خالص را نشان می‌دهد. جذب مربوط به ارتعاش ساختار حلقه‌ای سیلیکات Si-O در  $800/48 \text{ cm}^{-1}$ ، جذب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si به صورت یک باند جذبی کوچک در  $463/88 \text{ cm}^{-1}$  و یک باند جذبی بلند

دمای  $196^\circ \text{C}$  - (۷۷ K) یا بالاتر اتفاق می‌افتد که این جذب فیزیکی روی سطح یا به‌خاطر محدودیت‌های عملی گاز یا چگالش موئینگی با مکانیزم پرشدن حجمی در نزدیکی دمای بحرانی گاز روی می‌دهد. نکته حائز اهمیت در این نمودارها، قابلیت جذب بیش‌تر هیدروژن در ماده مرکب SBA-16-0.5%Pd در هر سه دما است. به‌نحوی که، ماده مرکب در دمای  $196^\circ \text{C}$  - (۷۷ K) و فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال، حدود ۳۵/۴۹٪ حجمی نسبت به SBA-16 خالص جذب هیدروژن بیش‌تری دارد. به‌طور خلاصه افزایش قابلیت جذب در ماده مرکب حاوی پالادیوم را می‌توان به‌طور 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 حفره‌ها است، انتظار می‌رود در مواد با سطح ویژه و حجم حفره‌های 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  $537/51$  مترمربع بر گرم، بیش‌ترین قابلیت جذب را به میزان  $0/6$  میلی‌مول در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال و دمای  $196^\circ \text{C}$  - (۷۷ K) دارد.

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

این به معنی گرمازا بودن فرایند است. باید توجه داشت که قاعده فوق لزوماً برای فرایندهایی مانند جذب از محلول و مایسیلی 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 جذب گرفته می‌شود این است که پیشرفت جذب گاز (تحت شرایط تعادل)، با کاهش دما افزایش می‌یابد [۴۳].

داده‌های تعادل و داده‌های پیش‌بینی شده در مورد حداکثر 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 به دست آوردن مدل جذب هم‌دمای تعادلی استفاده می‌شود. از معادلات جذب هم‌دما، با استفاده از مبانی نظری برای توصیف جذب هم‌دمای گاز هیدروژن در مواد متخلخل سیلیکا، می‌توان دو نوع جذب هم‌دمای لانگمایر<sup>۸</sup> و فرنلش<sup>۹</sup> را نام برد. جذب هم‌دمای لانگمایر به صورت زیر تعریف می‌شود [۴۴]:

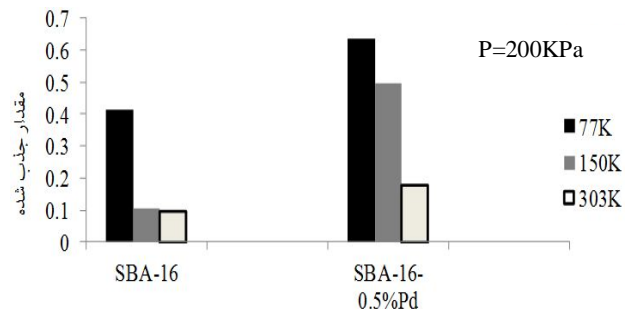
$$q = q_m (k_i p) / (1 + k_i p) \quad (1)$$

مقدار  $q_m$  حداکثر جذب است و  $K_I$  ثابت لانگمایر نامیده می‌شود و از نسبت  $k_a/k_b$  که  $k_a$  ثابت جذب و  $k_b$  ثابت دفع است به دست می‌آید. جذب هم‌دمای فرنلش نیز به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$q = k_f p^{(1/n)} \quad (2)$$

عامل  $k_f$  ثابت فرنلش و  $n$  عامل عدم تجانس‌اند که به ظرفیت جذب جاذب و توانایی جذب شدن مولکولهای گاز مربوط می‌شوند و در مقایسه با داده‌های به دست آمده با این معادله حاصل می‌شوند. برای  $n > 1$  پدیده جذب سطحی 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 می‌یابد. این نتایج نیز با یافته‌های دیگر پژوهشگران مطابقت دارد که جذب این گازها بر روی مواد متخلخل سیلیکای اولیه و مواد متخلخل



شکل ۹- مقدار هیدروژن جذب شده (میلی مول بر گرم) در فشار ثابت ۲۰۰ کیلوپاسکال و دماهای  $196^{\circ}\text{C}$  (۷۷K)،  $123^{\circ}\text{C}$  (۱۵۰K) و  $30^{\circ}\text{C}$  (۳۰۳ K) برای نمونه‌های SBA-16 خالص و ماده مرکب SBA-16-0.5%Pd

در بازه  $1061/20^{\circ}\text{cm}^{-1}$  تا  $1200$ ، جذب مربوط به Si-OH نیز در  $960^{\circ}\text{cm}^{-1}$  و قله جذبی مربوط به گروه هیدروکسیل یکی در  $3434/25^{\circ}\text{cm}^{-1}$  و دیگری به اندازه خیلی ضعیف در  $580/63^{\circ}\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

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 مولکول‌های هیدروژن از سطح، افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش دما، جنبش مولکولی بر نیروی حاصل از برقراری پیوند هیدروژنی ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی غلبه می‌نماید.

فرایند جذب گاز و بخار روی سطح جامد، معمولاً گرمازا است. این موضوع را با توجه به رابطه ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس  $G = H - T S$  نیز می‌توان تشریح کرد. از آنجایی که فرایند جذب یک فرایند خودبه‌خودی است، تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) منفی است. از طرفی تغییرات آنتروپی نیز منفی است، زیرا با کاهش درجه آزادی همراه است (بعد از عمل جذب، حرکت مولکول‌ها از سه بعد به دو بعد کاهش می‌یابد). بنابراین به خاطر منفی شدن کل عبارت، باید  $H$  منفی باشد که

جدول ۲- داده‌های مقایسه‌ای نتایج آزمایشگاهی بر اساس مدل جذب هم‌دمای لانگمایر و فرندلیش در سه نمونه و در سه دمای مختلف

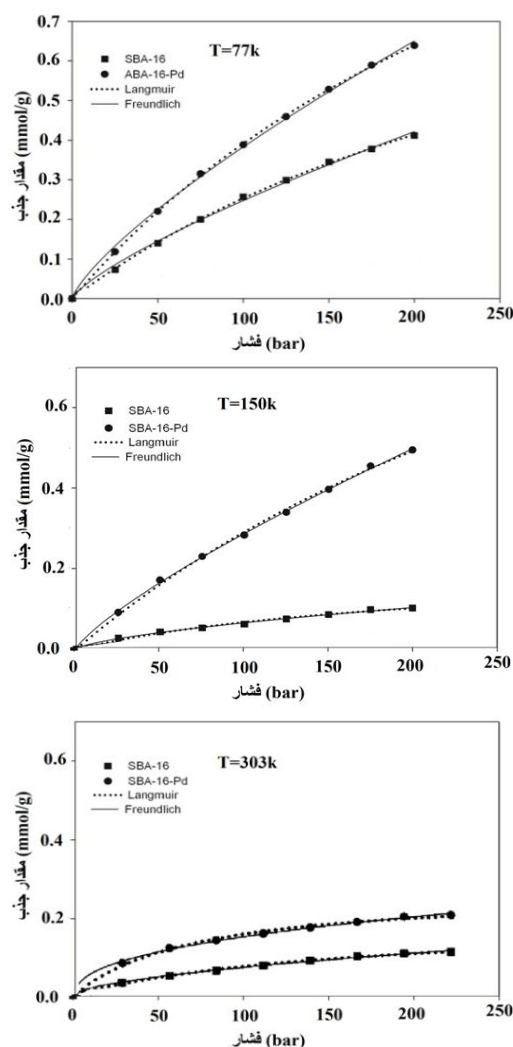
SBA-16-Pd			SBA-16			نمونه
۳۰۳	۱۵۰	۷۷	۳۰۳	۱۵۰	۷۷	T(K)
۰٫۲۲۷۳	۱٫۶۳۶۴	۱٫۷۲۴۱	۰٫۱۷۱۹	۰٫۲۱۲۸	۱٫۱۳۷۹	$q_m(\text{mmol.g}^{-1})$
۰٫۰۱۶۵	۰٫۰۰۲۲	۰٫۰۰۲۹	۰٫۰۰۶۴	۰٫۰۰۴۷	۰٫۰۰۲۹	$K_L(\text{bar}^{-1})$
۰٫۹۹۶۱	۰٫۹۹۸۴	۰٫۹۹۹۹	۰٫۹۹۷۳	۰٫۹۸۹۹	۰٫۹۹۹۷	$R^2$
۰٫۰۱۶۴	۰٫۰۰۷۳	۰٫۰۱۱۴	۰٫۰۰۳۹	۰٫۰۰۳۱	۰٫۰۰۷۲	$K_f(\text{mmol.g}^{-1}.\text{bar}^{-1/n})$
۰٫۴۲۸۶	۰٫۷۹۶۱	۰٫۷۶۳۹	۰٫۶۰۷۰	۰٫۶۵۹۱	۰٫۷۶۷۷	1/n
۰٫۹۹۷۸	۰٫۹۹۹۴	۰٫۹۹۸۵	۰٫۹۹۷۴	۰٫۹۹۶۴	۰٫۹۹۷۲	$R^2$

سیلیکای حاوی فلز رابطه عکس با دما دارد. این واقعیت نتیجه به دست آمده از جذب هم‌دمای لانگمایر مبنی بر داشتن رابطه عکس بین جذب گاز و دما را تایید می‌کند. هم‌چنین، تمامی مقادیر  $n$  بزرگتر از ۱ است. بنابراین فرایند جذب گاز هیدروژن، بر روی این جاذب مناسب است. با توجه به داده‌های  $R^2$  (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 حاوی فلز، مدل جذب فرندلیش تطابق بهتری دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

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

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 یون‌های فلزی نشان دادند.



شکل ۱۰- مقدار جذب گاز هیدروژن (میلی مول بر گرم) در دو نمونه SBA-16 و ماده مرکب SBA-16-Pd در سه دمای مختلف بر اساس مدل جذب هم‌دمای لانگمایر و فرندلیش

ه- در نمونه SBA-16 جذب از مدل همدمای لانگمایر تبعیت می‌کند و به صورت تک لایه رخ می‌دهد. مدل جذب ماده مرکب در دمای  $123^{\circ}\text{C}$  ( $150^{\circ}\text{K}$ ) و  $30^{\circ}\text{C}$  ( $303^{\circ}\text{K}$ ) از جذب همدمای چندلایه و فرندلیش تبعیت می‌کند.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از دانشگاه سمنان و شرکت نانو نافذ پیشرو کویر واقع در پارک علم و فناوری دانشگاه سمنان تقدیر و تشکر نمایند.

ج- با وارد شدن یون‌های 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، به ترتیب برابر با  $790/83\text{ m}^2/\text{g}$  و  $537/51\text{ m}^2/\text{g}$  تعیین می‌شود.

د- افزودن پالادیوم منجر به افزایش درصد تخلخل‌های میکرو نسبت به تخلخل‌های مزو در ساختار می‌شود که بیشترین میزان جذب گاز در فشار  $200\text{ kPa}$  و در دمای  $196^{\circ}\text{C}$  ( $77\text{ K}$ ) برای ماده مرکب حاوی پالادیوم، معادل  $0/09$  میلی‌مول بر فشار است که حدود  $35/49\%$  نسبت به SBA-16 خالص جذب هیدروژن بیش‌تری دارد.

## واژه نامه

1. mesoporous silica
2. mobil catalic materials- number 41
3. Santa Barbara Amorohous
4. FESEM (field-emission scanning electron microscope)
5. Soave-Redlich-Kwong equation
6. capillary
7. Ink-bottle pores
8. Langmuir
9. Frenlich

## مراجع

1. Momirlan M., Veziroglu, T.N., "Current Status of Hydrogen Energy", *Renewable Sustainable Energy Reviews*, Vol. 141, pp. 141-179, 2002.
2. Slattery, D.K., Hampton, M. D., *Proceedings of the 2002 US DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-610-32405, Florida.
3. Makhseed, S., Samuel, J., "Hydrogen Adsorption in Microporous Organic Framework Polymer", *Chemical Communications*, Vol. 36., pp. 4342-4344, 2008.
4. Schlapbach, L., Zuttel, A., "Hydrogen Storage Materials for Mobile Applications, *Nature*, Vol. 414, pp. 353-8, 2001.
5. 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.
6. 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.
7. Zuttel, A., "Materials for Hydrogen Storage", *Materials Today*, Vol. 6, pp. 24-33, 2003.
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.
10. 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.
11. 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.
13. 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.

14. 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.
15. 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.
16. 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.
18. 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.
19. 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.
23. 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.
24. 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 TiO<sub>2</sub> in Supercritical CO<sub>2</sub>", *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.
31. 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 H<sub>2</sub>S 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، شماره  
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 Nanoporous 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.

43. 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.

صلابت ع.، "شیمی سطح: مبانی و کاربردها با نگرشی بر  
کاتالیزورهای ناهمگن"، انتشارات دانشگاه اراک، سال  
۱۳۸۰.

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.