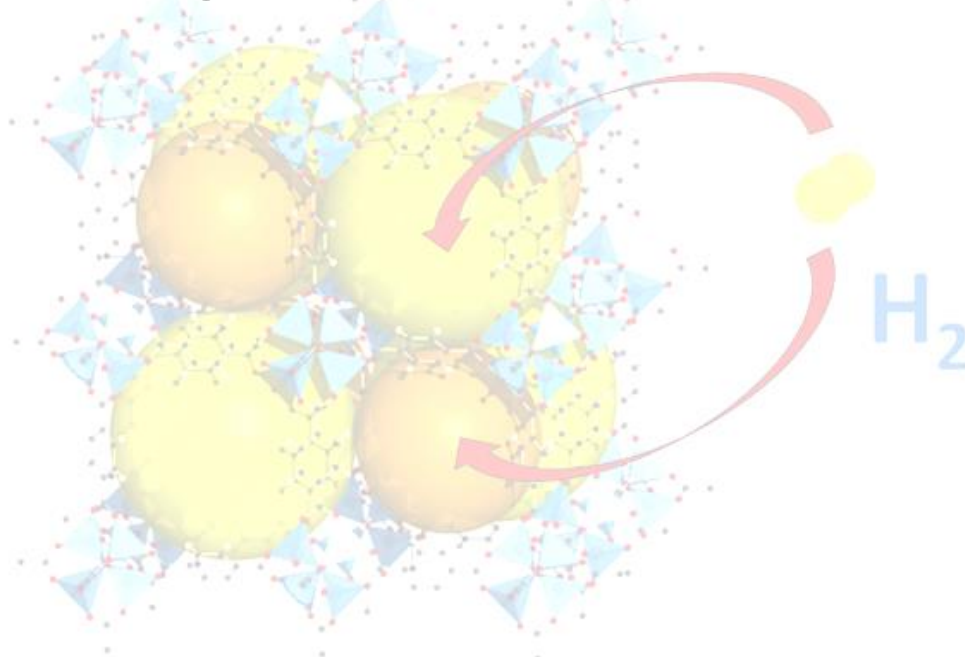


ساخت ماده جاذب کمپلکس متخلخل جهت ذخیره سازی

هیدروژن بر پایه چارچوب های آلی- فلزی



مدیر پروژه: علی مهدیخانی

واحد مجری: گروه مواد غیرفلزی

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ساخت ماده جاذب کمپلکس متخلخل جهت ذخیره سازی هیدروژن بر پایه چارچوب های آلی-فلزی

مدیر پروژه:

علی مهدیخانی

گروه پژوهشی پشتیبان: گروه پژوهشی مواد غیرفلزی

همکاران پروژه:

سید محسن ادیانی، عارف قنبری، سعید فرهادی

واحد مجری: گروه مواد غیرفلزی

انتشارات پژوهشگاه نیرو

مرداد ماه ۱۴۰۱

کد ثبت گزارش: NRI-ER-918-CCPBN01-01-D

DOI: 10.30503/nripress.2020.344

ایران. وزارت نیرو. پژوهشگاه نیرو. گروه پژوهشی مواد غیرفلزی
عنوان پروژه: ساخت ماده جاذب کمپلکس متخلخل جهت ذخیره سازی هیدروژن بر پایه چارچوب‌های
آلی-فلزی/ مدیر پروژه: مهدیخانی، علی کارفرما: پژوهشگاه نیرو، ۱۴۰۱
۱۶۶ص: مصور، نمودار، جدول

۱. ادیانی، سید محسن، قنبری، عارف، فرهادی، سعید. ۲. مدیر واحد مجری: ریاحی نوری،
نسترن. ۳. مواد غیرفلزی. ۴. H103



انتشارات پژوهشگاه نیرو
گروه پژوهشی مواد غیرفلزی

کلیه حقوق معنوی اثر متعلق به پدیدآورندگان، کلیه حقوق مادی متعلق به پژوهشگاه نیرو و نشر مطالب
در حدود متعارف، با ذکر منبع بلامانع است.

نشانی: تهران، شهرک غرب، انتهای بلوار شهید دادمان، پژوهشگاه نیرو، کدپستی: ۱۴۶۸۶۱۳۱۱۳

تلفن: ۸۸۰۷۹۴۰۱-۹

نمابر: ۸۸۰۷۸۲۹۶

وبگاه: www.nri.ac.ir

پست الکترونیک انتشارات: publications@nri.ac.ir

فرم تعهدنامه اصالت اثر

متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این گزارش حاصل کار پژوهشی اینجانب علی مهدیخانی، مدیر پروژه ساخت ماده جاذب کمپلکس متخلخل جهت ذخیره سازی هیدروژن بر پایه چارچوب‌های آلی-فلزی و همکاران به شرح زیر است و دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آن‌ها استفاده شده است مطابق مقررات، مورد ارجاع قرار گرفته و در فهرست منابع ذکر گردیده است.

■ گزارش حاصل انجام همه مراحل پروژه است.

□ گزارش حاصل انجام مرحله از مرحله پروژه است.

همکاران :

۱. سید محسن ادیانی

۲. عارف قنبری

۳. سعید فرهادی

۴.

پیشگفتار

نیاز روزافزون بشر به منابع انرژی از جمله انرژی‌های فسیلی و کمبود و آلاینده‌گی این گروه از منابع موجب شده تا بشر توجه قابل‌ملاحظه‌ای به جایگزینی انرژی داشته باشد. ذخایر نفتی جهان تا چند دهه دیگر به پایان خواهد رسید. در طی زمان، محدودیت‌های اقتصادی و زیست‌محیطی باعث شده تا تولید انرژی از منابع تجدید پذیر مورد توجه قرار گیرد و انرژی‌های جدید تولید شده به نسبت‌های متفاوت جایگزین حامل‌های انرژی قبلی شوند. انرژی هیدروژنی به عنوان یک سوخت پاک، مهم‌ترین گزینه برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی در خودروها، تولید انرژی مورد نیاز صنایع، تأمین روشنایی، گرمایش و سرمایش و به‌طور کلی تأمین انرژی مورد نیاز جهان در آینده است که قابلیت تولید از منابع انرژی تجدید پذیر را داراست. بسیاری از کشورهای صنعتی در راستای استفاده از این انرژی گام‌های مهمی برداشته‌اند و تلاش‌ها برای جهانی کردن و تجاری‌سازی این انرژی با سرعت چشم‌گیری در حال انجام است. در این راستا، تولید تجهیزات مورد نیاز در بخش‌های مختلف از قبیل تولید، ذخیره‌سازی، انتقال و مصرف سوخت هیدروژنی، از مهم‌ترین و سودآورترین صنایع در چند سال آینده خواهد بود. با افزایش تقاضا و تولید هیدروژن، هزینه‌های تولید و قیمت کاهش یافته و قدرت رقابت هیدروژن، افزایش می‌یابد. سناریوهای مربوط به آینده انرژی پیش‌بینی می‌کنند که بخش عمده انرژی مصرفی جهان تا سال ۲۰۵۰ به صورت هیدروژن خواهد بود. تعداد خودروهای هیدروژن سوز در جهان روزبه‌روز در حال افزایش است. این آمارها اهمیت مبحث ذخیره‌سازی را روشن نموده و الزام به ساخت و طراحی مخازن مورد نیاز به‌ویژه در صنعت خودرو را دوچندان می‌کند. سیستم‌های مرسوم ذخیره‌سازی هیدروژن شامل ذخیره‌سازی کمپرس شده گازی (CGH₂) و هیدروژن مایع (LH₂) است. به دلیل برخی از مشکلات عملی مانند ملاحظات ایمنی (برای مهار فشار زیاد در سیستم‌های گازی) و مشکلات جوشیدن و تبخیر (برای ذخیره‌سازی حالت مایع)، روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن بر پایه جاذب‌های جامد که دارای مشکلات اشاره شده نمی‌باشند، در این زمینه مطرح شده‌اند. در این میان، سیستم‌های ذخیره‌سازی جامد بر پایه ترکیبات MOF به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد به میزان زیادی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش هدف دستیابی به دانش فنی ساخت این نوع از مواد جاذب متخلخل جهت ذخیره‌سازی گاز هیدروژن می‌باشد.

این گزارش مربوط به فاز مطالعاتی پروژه "ساخت ماده جاذب کمپلکس متخلخل جهت ذخیره‌سازی هیدروژن بر پایه چارچوب‌های فلزی-آلی" می‌باشد که توسط آقایان مهندس سید محسن ادیانی و علی مهدیخانی تهیه و تدوین گردیده است و توسط آقای دکتر داوری شده است.

ناظر محترم پروژه آقای دکتر پورعبدلی می‌باشند.

فهرست مطالب

۱	فصل اول: فاز مطالعاتی.....
۱	فصل اول: مروری بر منابع مطالعاتی و علمی مرتبط با ذخیره‌سازی هیدروژن.....
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- انواع منابع انرژی در دسترس.....
۳	۱-۲-۱- انرژی‌های تجدیدناپذیر (فسیلی)
۴	۲-۲-۱- انرژی‌های تجدیدپذیر
۹	۳-۱- انرژی هیدروژنی
۱۵	۴-۱- روش‌های ذخیره سازی هیدروژن
۱۹	۱-۴-۱- هیدروژن کمپرس شده گازی (CGH ₂)
۲۰	۲-۴-۱- هیدروژن مایع (LH ₂)
۲۲	۳-۴-۱- ذخیره سازهای حالت جامد
۲۳	فصل دوم: بررسی ذخیره سازی هیدروژن با جاذب‌های جامد.....
۲۴	۲-۱- مقدمه
۲۴	۲-۲- ذخیره سازهای جامد
۲۶	۱-۲-۲- هیدریدهای فلزی
۲۷	۲-۲-۲- چارچوب‌های فلزی- آلای (MOFs)
۲۹	۳-۲-۲- کربن و مواد کربنی
۳۱	۱-۳-۲-۲- نانو لوله‌های کربنی
۳۳	۲-۳-۲-۲- گرافن
۳۵	۴-۲-۲- زئولیت‌ها
۳۶	فصل سوم: چارچوب‌های فلزی-آلی و تعیین بهترین گزینه و روش ساخت جهت دستیابی به محصول نهایی.....
۳۷	۳-۱- مقدمه
۳۷	۲-۳- استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی برای ذخیره سازی هیدروژن
۷۱	۳-۳- چشم انداز و چالش‌ها
۷۴	۴-۳- روش‌های سنتز چارچوب فلزی-آلی MOF-5
۷۴	۱-۴-۳- مقدمه
۷۵	۲-۴-۳- سنتز سولوو(هیدرو)ترمال
۷۷	۳-۴-۳- سنتز به کمک حرارت‌دهی مایکروویو
۷۹	۴-۴-۳- سنتز سونوشیمیایی
۸۰	۵-۴-۳- سنتز مکانوشیمیایی
۸۱	۶-۴-۳- سنتز الکتروشیمیایی
۸۲	۷-۴-۳- سنتز نفوذ بخار آرام

۳-۵-

نتیجه‌گیری..... ۸۲

۳

مراجع:..... ۸۵

فاز دوم: فاز تدارکات..... ۹۳

فصل اول: مواد اولیه مورد نیاز برای ساخت MOF-5..... ۹۳

۱-۱- مقدمه..... ۹۴

۱-۲- مواد اولیه مورد نیاز..... ۹۴

۱-۲-۱- پیش ماده..... ۹۴

۱-۲-۲- افزودنی..... ۹۵

۱-۲-۲-۱- کربن و مواد کربنی..... ۹۵

۱-۲-۲-۲- فلزات واسطه..... ۹۶

۱-۲-۲-۳- پلیمرهای رسانا (پلی آنیلین)..... ۹۷

۱-۳- روش سنتز..... ۹۷

۱-۳-۱- روش اختلاط مستقیم..... ۹۷

۱-۳-۲- روش سالوترمال..... ۹۸

فصل دوم: تجهیزات مورد نیاز و روش‌های آنالیز..... ۹۹

۲-۱- مقدمه..... ۱۰۰

۲-۲- تجهیزات آزمایشگاهی..... ۱۰۰

۲-۳- مشخصه‌یابی..... ۱۰۰

۲-۳-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)..... ۱۰۰

۲-۳-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)..... ۱۰۱

۲-۳-۳- آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)..... ۱۰۲

۲-۳-۴- آنالیز گرماسنجی افتراقی (DSC)..... ۱۰۳

۲-۳-۵- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۱۰۳

۲-۳-۶- اندازه‌گیری سطح ویژه و تخلخل (BET)..... ۱۰۴

۲-۳-۷- اندازه‌گیری خواص جذب و واجذب هیدروژن در ماده (دستگاه سیورت Sievert's Apparatus)..... ۱۰۵

۲-۴- نتیجه‌گیری..... ۱۰۶

مراجع:..... ۱۰۷

فاز سوم و چهارم (طراحی و بهینه‌سازی و تست)..... ۱۰۸

فصل اول: تعیین پارامترهای ساخت، طراحی و اجرای روش‌های ساخت جاب و ساخت نمونه اولیه..... ۱۰۸

۱-۱- مقدمه..... ۱۰۹

۱-۲- تجهیزات و مواد خریداری شده..... ۱۱۰

۱-۳- ساخت نمونه اولیه جاذب..... ۱۱۲

۱-۴- انجام آزمون‌های موادی و ریزساختاری نمونه تهیه شده..... ۱۱۵

فصل دوم: بهینه‌سازی نمونه اولیه و تأیید محصول نهایی..... ۱۲۰

۱-۲-۱	مقدمه	۱۲۱
۱-۲-۲	تعیین روش‌ها و پارامترهای تاثیرگذار بر بهبود خواص محصول اولیه	۱۲۲
۱-۲-۳	اعمال روش‌ها و تغییر پارامترهای تاثیرگذار و بررسی موادی و ریزساختاری محصولات بدست آمده	۱۲۴
۱-۲-۴	مطالعه ظرفیت جذب هیدروژن در نمونه تهیه شده در شرایط بهینه و مشخصه یابی آن	۱۳۸
۱-۲-۵	جمع‌بندی و پیشنهادات	۱۴۵
۱۵۰	مراجع:	

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- مصرف انرژی جهانی در سال‌های مختلف. ۲
- شکل ۲-۱- سرمایه‌گذاری جهانی در زمینه ظرفیت‌های جدید انرژی (سوخت‌های فسیلی، نیروی هسته‌ای و انرژی‌های تجدید پذیر) در سال ۲۰۱۸. ۶
- شکل ۳-۱- مقایسه سهم منابع مختلف انرژی در مصرف جهانی انرژی در سال‌های ۱۹۷۰ و ۲۰۱۸ میلادی. ۷
- شکل ۴-۱- مصرف انرژی جهانی بر اساس منابع مختلف انرژی (۱۹۹۰-۲۰۴۰) (بر اساس واحد quadrillion Btu معادل 1.055×10^{18} ژول). ۷
- شکل ۵-۱- سرمایه‌گذاری جهانی بر اساس منبع انرژی تجدید پذیر (به‌غیر از نیروگاه‌های برق آبی بزرگ) تا سال ۲۰۱۷. ۸
- شکل ۶-۱- تولید خالص برق جهان بر اساس منابع انرژی تجدیدپذیر، از سال ۲۰۱۲ تا ۲۰۴۰. ۸
- شکل ۷-۱- ظرفیت تولید الکتریسیته از منابع مختلف تجدید پذیر در کشور آلمان برای سال‌های ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۸. ۹
- شکل ۸-۱- مسیرهای اصلی تولید، تبدیل و استفاده از هیدروژن در صنایع مختلف. ۱۰
- شکل ۹-۱- مقایسه دانسیته انرژی و میزان تولید CO_2 در هیدروژن و سایر سوخت‌ها. ۱۱
- شکل ۱۰-۱- نقشه توزیع جهانی جایگاه‌های بهره‌برداری شده و در حال احداث سوخت‌گیری هیدروژن. ۱۲
- شکل ۱۱-۱- تقاضای جهانی برای هیدروژن (۱۹۷۵-۲۰۱۸). ۱۳
- شکل ۱۲-۱- میزان تقاضا برای هیدروژن و سهم روش‌های تولید آن از منابع تجدید پذیر و فسیلی در سال ۲۰۱۸ و ۲۰۵۰. ۱۴
- شکل ۱۳-۱- هزینه‌های تولید هیدروژن الکترولیزی پاک از منابع انرژی تجدید پذیر تا سال ۲۰۵۰. ۱۵
- شکل ۱۴-۱- نسبت دانسیته گازی سوخت‌های مختلف به هوا. ۱۶
- شکل ۱۵-۱- روش‌های مرسوم ذخیره‌سازی هیدروژن. ۱۶
- شکل ۱۶-۱- مقایسه ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن برای فناوری‌های مختلف. (در مورد جاذب‌های جامد، ظرفیت‌های نشان داده شده در اینجا عموماً مربوط به ذخیره‌سازی در شرایط فوق سرد است و در شرایط عملیاتی (دمای محیط) ظرفیت‌های ذخیره‌سازی کاهش پیدا می‌کند). ۱۷
- شکل ۱۷-۱- تانک ذخیره‌سازی هیدروژن به فرم کمپرس گازی. ۱۹
- شکل ۱۸-۱- شماتیک یک سیستم تانک ذخیره‌سازی هیدروژن مایع. ۲۱
- شکل ۱-۲- ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن در جاذب‌های جامد متداول با توجه به دمای عملیاتی. ۲۵

- شکل ۲-۲- فرآیند توسعه MOF ها به عنوان مواد ذخیره ساز هیدروژن. ۲۹.....
- شکل ۳-۲- شماتیک فرآیند اسپیل اور هیدروژن در حضور کاتالیست فلزی. ۳۰.....
- شکل ۴-۲- شماتیک جذب گاز هیدروژن (قرمز) در آرایه‌ای از نانولوله‌های کربنی (خاکستری). ۳۱.....
- شکل ۱-۳- نمودار جذب همدمای هیدروژن در ساختار MOF-5 در دماهای (A) ۷۸ کلوین و (B) ۲۹۸ کلوین. ۳۸.....
- شکل ۲-۳- ساختار کریستالی MOF-5 (A)، IRMOF-6 (B) و IRMOF-8 (C). ۳۹.....
- شکل ۳-۳- میزان جذب مطلق حجمی در مقابل جذب جرمی برای طیف وسیعی از MOF ها در دمای ۷۷ کلوین و فشار ۲-۲/۵ مگاپاسکال. جذب حجمی با استفاده از دانسیته کلی (قرمز) و دانسیته تک کریستال (آبی) محاسبه شد. ۴۰.....
- شکل ۴-۳- ظرفیت جذب فشار بالای H_2 در ۷۷ کلوین بر حسب سطح ویژه BET برای برخی MOF های بسیار متخلخل. ۴۱.....
- شکل ۵-۳- شماتیکی از هندسه بهینه شده ساختار MOF-5 زمانی که توسط (a) اتم‌های Sc و (b) اتم‌های Ti تزئین شده باشد (غلظت بهینه در این حالت ۲۴ اتم به ازای هر سلول است). ۴۳.....
- شکل ۶-۳- شماتیک نحوه قرارگیری اتم‌های Sc و اتم‌های Ti بر روی لیگاند آلی (حلقه بنزنی) در ساختار MOF-5 در شروع و بعد از ریلکس شدن. ۴۳.....
- شکل ۷-۳- جذب هیدروژن توسط ترکیبات IRMOF-8 با درصدهای مختلف از AC/Pt. ۴۴.....
- شکل ۸-۳- فرآیند اسپیل اور اولیه و ثانویه اتم‌های هیدروژن بر روی ترکیب (a) Pt/AC-IRMOF-8 در عدم و (b) در حضور پل‌های کربنی. ۴۴.....
- شکل ۹-۳- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای ۲۹۸ کلوین برای ترکیبات سنتز شده. (a) مشتقات Cr-MIL-101، (b) مشتقات Fe-MIL-100 و (c) مشتقات Ni-MOF-74. ۴۷.....
- شکل ۱۰-۳- جذب همدمای هیدروژن توسط ترکیبات بر پایه Ni-IRMOF-74 در دمای ۲۹۸ کلوین. ۴۷.....
- شکل ۱۱-۳- جذب همدمای هیدروژن توسط ترکیبات بر پایه Ni/Co-IRMOF-74 در دمای ۲۹۸ کلوین. ۴۸.....
- شکل ۱۲-۳- جذب همدمای هیدروژن توسط (a) ترکیب دوپ نشده RHAMIL-101 و (b) 0.06Li-RHA. ۴۹.....
- شکل ۱۳-۳- جذب همدمای هیدروژن توسط ترکیب $Be_{12}(OH)_{12}(BTB)_4$ در دماهای ۷۷ کلوین (آبی) و ۲۹۸ کلوین (قرمز). ۵۲.....
- شکل ۱۴-۳- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای (a) ۷۷ کلوین و (b) ۳۰۰ کلوین برای ترکیبات IRMOF-8 و IRMOF-14. ۵۴.....
- شکل ۱۵-۳- شماتیک برشی از ساختار IRMOF-8 پس از جذب H_2 در دمای ۷۷ کلوین و فشار ۱ بار IRMOF-8 (a) اصلاح نشده و IRMOF-8 (b) اصلاح شده با Li. ۵۵.....
- شکل ۱۶-۳- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۱۴۴ بار توسط Pt-MOF-177 (a) سیکل اول، (b) سیکل دوم و (c) سیکل سوم. ۵۵.....

- شکل ۳-۱۷- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای ۳۰۰ کلوین در فشارهای مختلف توسط Pd-MOF-808 با مقادیر مختلف Pd. ۵۶.....
- شکل ۳-۱۸- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای ۲۹۸ کلوین در فشار ۰-۲۰ بار توسط ترکیبات بر پایه MOF-650. ۵۷.....
- شکل ۳-۱۹- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای ۲۹۸ کلوین در فشارهای بالا توسط HKUST-1 و کامپوزیت-های آن. ۵۸.....
- شکل ۳-۲۰- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای (a) ۷۷ کلوین و (b) ۲۹۸ کلوین توسط MWCNT، MOF-5 و MOFMC. ۵۹.....
- شکل ۳-۲۱- مقایسه میزان جذب H_2 در Be-BTB، MOF-5 و MOF-177 برای (a) جذب بهینه H_2 در ۲۳۳ کلوین برای یک فرآیند جذب با تغییرات فشار (b) جذب بهینه H_2 در فشار ۱۲ بار برای یک فرآیند جذب با تغییرات دما. ۶۲.....
- شکل ۳-۲۲- ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 توسط کامپوزیت Pt/MOF-5 با مقادیر مختلف Pt. ۶۳.....
- شکل ۳-۲۳- ساختارهای مختلف IRMOF با لیگندهای آلی متفاوت. ۶۴.....
- شکل ۳-۲۴- مقایسه ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن برای طیف وسیعی از MOF ها. ۷۳.....
- شکل ۳-۲۵- روش‌های سنتز MOF. ۷۴.....
- شکل ۳-۲۶- روش سنتز سولوترمال MOF. ۷۶.....
- شکل ۳-۲۷- روش سنتز به کمک حرارت دهی میکروویو. ۷۸.....
- شکل ۳-۲۸- روش سنتز سونوشیمیایی. ۸۰.....
- شکل ۳-۲۹- روش سنتز مکانوشیمیایی. ۸۱.....
- شکل ۳-۳۰- روش سنتز الکتروشیمی. ۸۲.....
- شکل ۳-۳۱- درصد چارچوب‌های فلزی- آلی سنتز شده با روش‌های مختلف. ۸۴.....
- شکل ۳-۳۲- شماتیک ساختار مولکولی MOF-5. ۸۷.....
- شکل ۳-۳۳- فلوچارت سنتز MOF-5 به دو روش؛ (الف) اختلاط مستقیم، (ب) سولوترمال. ۸۹.....
- شکل ۱-۱- فلوچارت سنتز MOF-5 به دو روش؛ (الف) اختلاط مستقیم، (ب) سولوترمال. ۹۷.....
- شکل ۱-۲- دستگاه آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD). ۹۸.....
- شکل ۲-۲- دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR). ۱۰۰.....
- شکل ۳-۲- دستگاه آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA). ۱۰۱.....
- شکل ۴-۲- دستگاه آنالیز گرماسنجی افتراقی (DSC). ۱۰۲.....
- شکل ۵-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM). ۱۰۳.....
- شکل ۶-۲- اندازه‌گیری سطح ویژه (BET). ۱۰۴.....
- شکل ۷-۲- شماتیک از دستگاه جذب سطحی. ۱۰۴.....
- شکل ۱-۱- شماتیک مراحل سنتز اختلاط مستقیم نمونه‌های MOF-5 در این پژوهش. ۱۱۳.....
- شکل ۱-۲- شماتیک مراحل سنتز سولوترمال نمونه‌های MOF-5 در این پژوهش. ۱۱۵.....
- شکل ۱-۳- الگوی XRD نمونه‌های اولیه سنتز شده (الف) SS-01 (ب) DM-H-01 و (ج) DM-P-01. ۱۱۷.....

شکل ۱-۲- الگوی XRD نمونه سنتز شده به روش اختلاط مستقیم (الف) DM-P-01: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید، ۳ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با کاغذ فیلتر، (ب) DM-P-02: ۲ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید که هر مرتبه ۱۲ ساعت غوطه‌ور، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ، (ج) DM-P-03: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ..... ۱۲۳

شکل ۲-۲- الگوی XRD نمونه سنتز شده به روش اختلاط مستقیم، (الف) DM-H-01: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید، ۳ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با کاغذ فیلتر، (ب) DM-H-02: ۲ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید که هر مرتبه ۱۲ ساعت غوطه‌ور، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ، (ج) DM-H-03: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ..... ۱۲۴

شکل ۳-۲- الگوی XRD نمونه سنتز شده به روش سولوترمال (الف) SS-01: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید، ۳ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با کاغذ فیلتر، (ب) SS-02: ۲ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید که هر مرتبه ۱۲ ساعت غوطه‌ور، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ، (ج) SS-03: سه مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید بدون غوطه‌ور کردن و پس از آن دو مرتبه با کلروفرم شستشو داده و در نهایت در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور نموده و رسوبات با سانتریفیوژ جدا شدند..... ۱۲۵

شکل ۴-۲- مقایسه الگوی XRD نمونه‌های (الف) DM-P-03، (ب) DM-H-03 و (ج) SS-03..... ۱۲۷

شکل ۵-۲- نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌های (الف) DM-P-03، (ب) DM-H-03 و (ج) SS-03..... ۱۲۹

شکل ۶-۲- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های (الف) SS-03، (ب) DM-H-03 و (ج) DM-P-03..... ۱۳۰

شکل ۷-۲- مقایسه منحنی TG نمونه‌های DM-P-03 و SS-03..... ۱۳۳

شکل ۸-۲- منحنی TG-DSC برای نمونه SS-03 در شرایط دمایی ۶۰۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر هوا و با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه: (الف) منحنی TG-DSC و (ب) پیک‌های XRD ترکیبات Zn به دام افتاده در چارچوب..... ۱۳۴

شکل ۹-۲- منحنی TG-DSC برای نمونه DM-P-03 در شرایط دمایی ۶۰۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر هوا و با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه: (الف) منحنی TG-DSC و (ب) پیک‌های XRD ترکیبات Zn به دام افتاده در چارچوب..... ۱۳۴

شکل ۱۰-۲- تصاویر FE-SEM نمونه DM-P-03: (الف و ب) بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر، (ج) بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر..... ۱۳۶

شکل ۱۱-۲- تصاویر FE-SEM نمونه SS-03: (الف) بزرگنمایی ۲۰۰ میکرومتر، (ب و ج) بزرگنمایی ۵۰ میکرومتر و (د) بزرگنمایی ۲ میکرومتر جهت نشان دادن تخلخل‌ها..... ۱۳۷

شکل ۱۲-۲- نمودار میزان جذب سینتیکی گاز H_2 در فشار ۳۰ بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین برای نمونه DM-P-03: (الف) بازه زمانی ۰-۶۰۰۰ ثانیه و (ب) بازه زمانی ۰-۱۰۰ ثانیه..... ۱۴۰

شکل ۱۳-۲- نمودار میزان جذب سینتیکی گاز H_2 در فشار ۳۰ بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین برای نمونه SS-03: (الف) بازه زمانی ۰-۶۰۰۰ ثانیه و (ب) بازه زمانی ۰-۱۰۰ ثانیه..... ۱۴۰

شکل ۱۴-۲- نمودار میزان جذب سینتیکی گاز H_2 در دمای ۲۹۸ درجه کلوین و در فشارهای مختلف برای نمونه DM-P-03..... ۱۴۰

شکل ۱۵-۲- نمودار میزان جذب سینتیکی گاز H_2 در دمای ۲۹۸ درجه کلوین و در فشارهای مختلف برای نمونه SS-03..... ۱۴۲

شکل ۱۶-۲- نمودار میزان جذب گاز H_2 در فشارهای مختلف و دمای ۲۹۸ درجه کلوین: (الف) SS-03 و (ب) DM-P-03..... ۱۴۲

فهرست جداول

جدول ۱-۱- خلاصه‌ای از اهداف مورد نظر در زمینه خودروهای پیل سوختی در کشورهای پیشرو.	۱۲
جدول ۲-۱- خلاصه‌ای از سرمایه‌گذاری‌های صورت گرفته در زمینه حمایت از هیدروژن و پیل‌های سوختی در کشورهای پیشرو در سال ۲۰۱۷.	۱۳
جدول ۳-۱- مزایا، معایب و چالش‌های تولید و استفاده از سوخت هیدروژن.	۱۵
جدول ۴-۱- مقایسه روش‌های مختلف ذخیره‌سازی هیدروژن، مزایا و معایب هر یک.	۱۸
جدول ۱-۳- ویژگی‌های بافتی و درصد وزنی جذب H_2 توسط ترکیبات MOF اولیه و اصلاح شده.	۴۶
جدول ۲-۳- نتایج مربوط به آزمون جذب/وا جذب گاز نیتروژن توسط ترکیبات مختلف بر پایه MOF-5.	۵۱
جدول ۳-۳- ویژگی منافذ ترکیب Pd-MOF-808 با مقادیر مختلف Pd.	۵۶
جدول ۴-۳- مواد و روش‌های سنتز، ویژگی‌های ساختاری، شرایط عملیاتی و ظرفیت‌های ذخیره‌سازی H_2 توسط شماری از MOF ها.	۶۵
جدول ۵-۳- مزایا و معایب روش‌های سنتز.	۸۴
جدول ۶-۳- ظرفیت‌های ذخیره‌سازی گزارش شده برای شماری از ترکیبات MOF-5.	۸۵
جدول ۱-۱- مشخصات پیش ماده‌های مورد استفاده.	۹۵
جدول ۱-۲- تجهیزات مورد استفاده.	۱۰۰
جدول ۱-۱- مواد و روش‌های سنتز، ویژگی‌های ساختاری، شرایط عملیاتی و ظرفیت‌های ذخیره‌سازی H_2 برای ساختار MOF-5.	۱۱۰
جدول ۱-۲- تجهیزات مورد استفاده.	۱۱۱
جدول ۱-۳- مواد اولیه و حلال‌های مورد استفاده.	۱۱۱
جدول ۱-۴- مقادیر نمک‌ها و پیش‌ماده‌های استفاده شده در سنتز به روش اختلاط مستقیم.	۱۱۳
جدول ۱-۵- مقادیر نمک‌ها و پیش‌ماده‌های استفاده شده در سنتز به روش سولوترمال.	۱۱۴
جدول ۱-۶- نتایج آزمون‌های موادی و ریزساختاری.	۱۱۶
جدول ۲-۱- مقادیر نمک‌ها و پیش‌ماده‌های استفاده شده در سنتز به روش اختلاط مستقیم با احتساب نسبت مولی.	۱۲۱
جدول ۲-۲- مقادیر نمک‌ها و پیش‌ماده‌های استفاده شده در سنتز به روش سولوترمال با احتساب نسبت مولی.	۱۲۲
جدول ۲-۳- اندازه متوسط بلورک‌های محاسبه شده به روش دبای شرر برای نمونه‌های بهینه.	۱۲۶
جدول ۲-۴- نتایج حاصل از آنالیز BET برای نمونه‌های DM-P-03، SS-03 و DM-H-03.	۱۳۱
جدول ۲-۵- مقیسه مساحت سطح ویژه نمونه‌های سنتز شده با نتایج سایر محققین.	۱۳۱

- جدول ۶-۲- لیست دانشگاه‌ها و موسسات دارای دستگاه سیورت..... ۱۳۹
- جدول ۷-۲- مقایسه نتایج میزان جذب گاز H_2 در تحقیقات پیشین با نتایج حاصل از این گزارش..... ۱۴۵
- جدول ۸-۲- اطلاعات کلی شرایط سنتز و نتایج بدست آمده..... ۱۴۷

فاز اول (مطالعاتی)

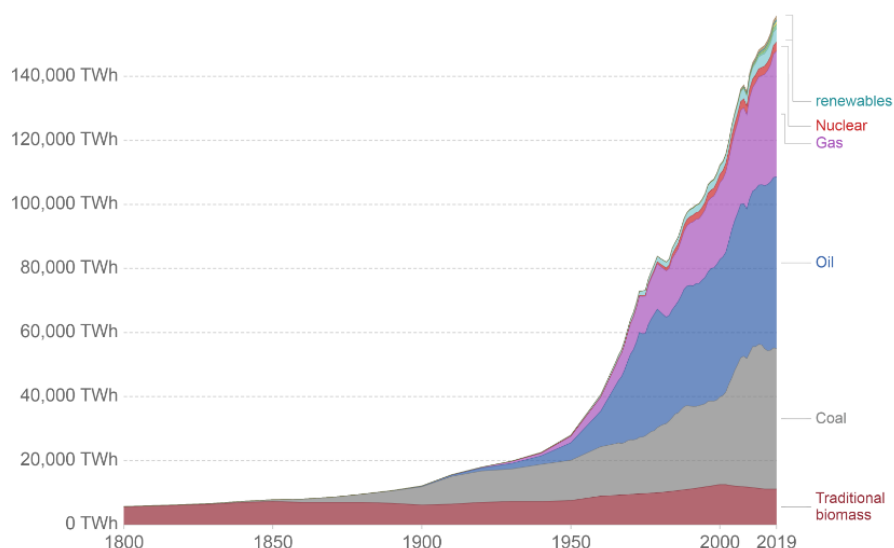
فصل ۱-

مروری بر منابع مطالعاتی و علمی مرتبط با ذخیره‌سازی هیدروژن

۱-۱- مقدمه:

انرژی به عنوان یکی از عناصر اساسی توسعه اقتصادی، یکی از ملزومات ضروری بشر است. نیاز به انرژی به طور فزاینده به موازات افزایش جمعیت جهان و تحولات صنعتی افزایش می‌یابد. باوجوداین، ذخایر منابع انرژی فسیلی به سرعت در حال کاهش است و هزینه‌های استخراج و فرآوری آن‌ها نیز روزبه‌روز افزایش می‌یابد. مطابق آخرین ارزیابی‌های آماری، منابع ذخیره‌شده نفت خام که ۳۳ درصد از نیازهای انرژی جهان را تأمین می‌کند، تا سال ۲۰۶۶ امکان استفاده را دارد، درحالی‌که منابع گاز طبیعی که ۲۳ درصد را تأمین می‌کند تا سال ۲۰۶۸ و زغال‌سنگ که ۲۷ درصد را تأمین می‌کند تا سال ۲۱۲۶ قابل بهره‌برداری است [۱]. در سال ۱۹۷۰، جهان حدود ۳/۷ میلیارد نفر جمعیت داشت و میزان مصرف انرژی حدود ۶۵۰۰۰ تراوات ساعت بود. در سال ۲۰۱۹، جمعیت به ۷/۷ میلیارد و میزان مصرف انرژی تا ۱۵۹۰۰۰ تراوات ساعت افزایش یافت. بنابراین، مصرف جهانی انرژی طی نیم قرن حدود ۲/۵ برابر افزایش یافته است (شکل ۱-۱) [۲]. باوجوداین نرخ بالای رشد مصرف انرژی، با توجه به دستیابی انسان به فن‌آوری‌های جدید، می‌توان تا چندین قرن مسئله انرژی را حل کرد. به‌هرحال احتمال یافتن انرژی‌های نو در قرن‌های آینده هم غیرممکن نیست و می‌توان آن را به دست آورد، مشروط بر اینکه آلودگی ناشی از مصرف انرژی طبق روند کنونی پیش نرود و محیط‌زیست انسان و سایر جانداران را به مخاطره نیندازد.

Global primary energy consumption



شکل ۱-۱- مصرف انرژی جهانی در سال‌های مختلف [۲].

۱-۲- انواع منابع انرژی در دسترس

انرژی های مورد استفاده توسط بشر از نظر منبع دسترسی و تولید به دو دسته کلی انرژی های تجدیدناپذیر یا سوخت های فسیلی و انرژی های تجدیدپذیر تقسیم بندی می شوند که هر کدام دارای انواع و منابع تولید مختلفی هستند که در ادامه به توضیح آن ها می پردازیم.

۱-۲-۱- انرژی های تجدیدناپذیر (فسیلی)

انرژی های تجدیدناپذیر انرژی هایی هستند که به آسانی در دسترس نمی باشند. این نوع انرژی ها برای تولید به زمان بسیار طولانی و حتی میلیون ها سال نیازمند می باشند. البته در حقیقت این انسان ها می باشند که نیاز مهم و اولیه به آن ها را دارند. برای نمونه نفت در طی میلیون ها سال از گیاهان و حیوانات درست شده و برای تجدید آن به این شکل باید میلیون ها سال بگذرد. میزان استفاده ی فراوان و نیاز شدید بشر به این نوع انرژی ها باعث شده که به سرعت به سمت پایان حرکت کنند. از نمونه های انرژی های تجدید ناپذیر می توان به سوخت های فسیلی (نفت، گاز، زغال سنگ) و سوخت های هسته ای (اورانیوم) اشاره کرد [۳].

سوخت های فسیلی هنوز هم به عنوان منبع اصلی تأمین کننده ی انرژی به شمار می روند. مزایای سوخت های فسیلی عبارت است از: این سوخت ها دارای انرژی گرمایی بالایی هستند. بهره برداری از مخازن سوخت های فسیلی به کمک تجهیزات پیشرفته بسیار آسان است. زغال سنگ سوخت فسیلی است که به وفور یافت می شود. از زغال سنگ در بسیاری از نیروگاه ها استفاده می شود زیرا هزینه ی تولید را تا حد زیادی کاهش می دهد. حمل و نقل سوخت های فسیلی که به شکل مایع یا گاز است بسیار آسان است. آن ها را به سادگی از طریق لوله انتقال می دهند. ساخت و ساز نیروگاه هایی که با سوخت فسیلی کار می کنند نیز آسان است. نفت برجسته ترین شکل سوخت های فسیلی است که در انواع وسایل نقلیه مورد استفاده قرار می گیرد. استخراج و فرآوری سوخت های فسیلی آسان تر بوده و از این رو، ارزان تر از منابع دیگر انرژی است [۴].

اگرچه سوخت های فسیلی تا همین اواخر به منابع انرژی دیگر ترجیح داده می شد ولی مصرف بیش از حد آن ها و برخی خواص غیر مطلوب باعث ایجاد برخی مسائل مهم شده است. معایب سوخت های فسیلی عبارت است از: اگرچه نفت، گاز طبیعی و زغال سنگ به فور در طبیعت یافت می شود ولی مصرف بیش از حد باعث تخلیه ی قابل توجه مخازن آن ها شده است. در کنار این، جایگزینی منابع غیرممکن است زیرا، میلیون ها سال طول می کشد تا زنجیره های هیدروکربنی تشکیل شود. هیدروکربن های حاضر در سوخت های فسیلی گازهای گلخانه ای مانند متان و دی اکسید کربن آزاد می کند که باعث سوراخ شدن لایه ی اوزون می شود. در کنار این، گازهای مضر دیگر مانند کربن مونوکسید و دی اکسید گوگرد باعث ایجاد باران های اسیدی می شود. استخراج سوخت های فسیلی تعادل زیست محیطی را در برخی نواحی در معرض خطر قرار داده است. به علاوه، معدن کاری زغال سنگ جان کارگران معدن بسیاری را گرفته است. کاهش مخازن باعث افزایش هزینه های استخراج سوخت های فسیلی شده است. این قیمت سوخت را نیز تحت تأثیر قرار می دهد. نشت برخی سوخت های فسیلی مانند گاز طبیعی و نفت خام می تواند خطرات جدی را به دنبال

داشته باشد. از این رو، حمل و نقل این سوخت ها خطرناک است. سوخت های فسیلی باعث گرمایش جهانی می شود، مسئله ای که سرتاسر جهان با آن مواجه است. اگرچه سوخت های فسیلی نیاز روزافزون ما به انرژی را در همه ی این سال ها برآورده کرده است ولی زمان آن رسیده است که به دنبال منابع جایگزین باشیم. افزایش تقاضا برای انرژی و افزایش قیمت ها، استفاده از انرژی های جایگزین دیگر را اجتناب ناپذیر کرده است [۱ و ۳].

۱-۲-۲- انرژی های تجدیدپذیر

انرژی های تجدیدپذیر^۱ به انواعی از انرژی می گویند که منبع تولید آن ها برخلاف انرژی های تجدیدناپذیر (فسیلی و هسته ای)، قابلیت آن را دارد که توسط طبیعت در یک بازه زمانی کوتاه مجدداً به وجود آمده یا به عبارتی تجدید شود. برخی انواع انرژی های تجدیدپذیر که گاهی انرژی های نو نیز نامیده می شوند، عبارتند از: انرژی خورشیدی، انرژی باد، انرژی هیدروالکتریک یا برق آبی، انرژی زمین گرمایی، انرژی جزر و مد، زیست توده، انرژی امواج و انرژی هیدروژنی (معمولاً به فرم پیل سوختی).

از عمده ترین مزایای انرژی های تجدیدپذیر، پایدار بودن آن ها است. از این رو هیچ گاه تمام نمی شوند. نیروگاه های تجدیدپذیر به دلیل نداشتن قطعات متحرک زیاد، عموماً به تعمیر و نگهداری کمتری نسبت به ژنراتورهای معمول نیازمندند. سوخت آن ها از طبیعت گرفته می شود و منابع موجود، هزینه های عملیاتی را کاهش می دهند. به عنوان مهم ترین مزیت، انرژی های تجدیدپذیر یا بدون آلاینده گی هستند و یا آلودگی بسیار کمی تولید می کنند (آلودگی هایی مانند دی اکسید کربن و یا سایر آلاینده های شیمیایی). بنابراین حداقل تأثیرات زیست محیطی را دارا می باشند [۵].

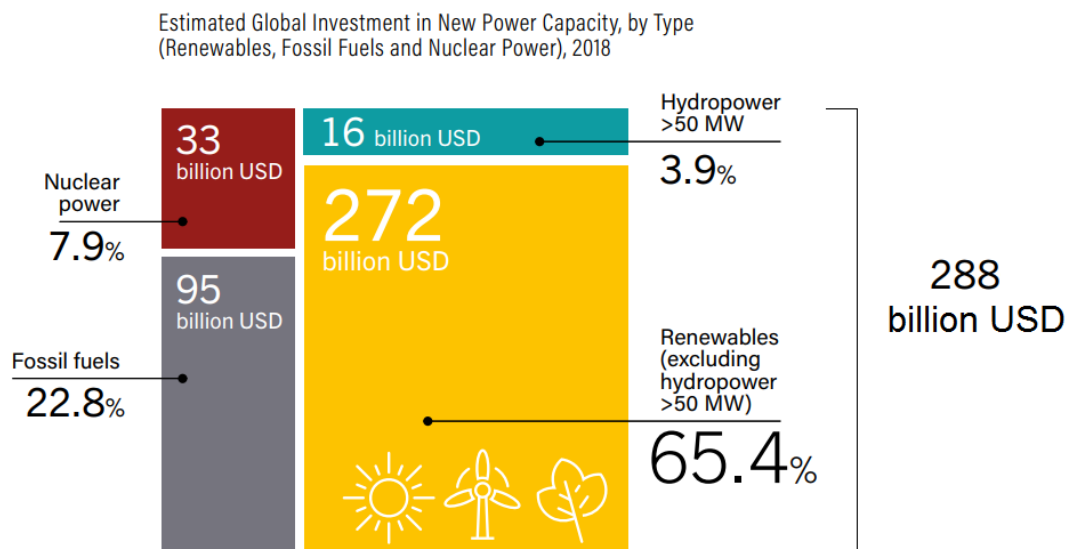
در مقابل مزایای متعدد انرژی های تجدیدپذیر، باید نسبت به معایب آن نیز آگاه بود. این معایب عبارتند از: تولید توانی معادل توان تولید شده از سوخت های فسیلی توسط انرژی های تجدیدپذیر بسیار دشوار است چراکه راندمان تبدیل انرژی های تجدیدپذیر پایین است. بنابراین در این شرایط یا باید میزان انرژی مصرفی کاهش یابد و یا از نیروگاه های بیشتری استفاده گردد. در این شرایط بهترین روش، ایجاد تعادل و ارتباط بین منابع مختلف تولید توان است. مشکل دیگر انرژی های تجدیدپذیر، قابل اعتماد نبودن آن ها است. اغلب انرژی های تجدیدپذیر به شرایط آب و هوایی وابسته هستند. نیروگاه های آبی برای تداوم نیاز به بارش باران جهت تکمیل آب سد دارد. جمع کننده های خورشیدی و صفحات خورشیدی فوتوولتاییک برای تولید برق نیازمند نور خورشید و آسمان پاک هستند. این انرژی ها، قابل پیش بینی نبوده و ثابت نیز نیستند. هزینه های فعلی انرژی های تجدیدپذیر نسبت به سوخت های فسیلی متداول بیشتر است. چراکه تکنولوژی انرژی های تجدیدپذیر جدید بوده و هزینه سرمایه گذاری اولیه بالایی دارند. علاوه بر این به خاطر جدید بودن تکنولوژی انرژی های تجدیدپذیر، استفاده از این انرژی ها نیاز به زیرساخت های اساسی دارد. برخی از تکنولوژی های تجدیدپذیر مانند انرژی باد آلودگی صوتی برای ساکنان مناطق اطراف خود ایجاد می کنند. برای استفاده از انرژی های تجدیدپذیر نیاز به تجهیزاتی است که در پاره ای از موارد این تجهیزات از مواد سمی و خطرناک ساخته می شوند، مانند صفحات فوتوولتاییک. ورود این مواد به چرخه طبیعت باعث ایجاد آلودگی در

¹ Renewable energy

محیط‌زیست می‌گردد. استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر در هر جایی امکان‌پذیر نیست. از طرفی انرژی‌های تجدیدپذیر همانند سوخت‌های فسیلی متداول قابل حمل و انتقال به نقاط دیگر نیستند. لذا استفاده از فرم‌های مختلف انرژی‌های تجدیدپذیر در هر مکانی وابسته به پتانسیل آن منطقه است [۵].

آلودگی زیست‌محیطی یکی از بزرگ‌ترین معایب استفاده از سوخت‌های فسیلی است که ادامه استفاده از آن‌ها در مقیاس بالا در سال‌های آینده را با چالش‌های اساسی روبه‌رو کرده است. استفاده از سوخت‌های فسیلی به‌عنوان منبع اصلی تأمین تقاضای انرژی جهان و متعاقباً واکنش‌های حاصل از احتراق این سوخت‌ها، سبب انتشار گازهای مضرى مانند دی‌اکسید کربن (CO_2)، مونوکسید کربن (CO)، دی‌اکسید گوگرد (SO_2) و اکسید نیتروژن (NO_x) شده و مشکلات عظیم زیست‌محیطی را ایجاد می‌کند. دلیل اصلی گرم شدن کره زمین، که مهم‌ترین مشکل زیست‌محیطی در جهان امروز است، تقویت اثر گلخانه‌ای اتمسفر با افزایش انتشار گاز CO_2 است. به دلیل ذخایر محدود منابع انرژی اولیه (سوخت‌های فسیلی)، افزایش قیمت سوخت، رشد جمعیت، صنعتی شدن، تعهد به حفظ منابع ملی، ساختار اقتصادی قرن بیست و یکم، تأثیرات منفی سوخت‌های موجود بر محیط‌زیست (مانند اثر گلخانه‌ای، گرمایش جهانی، تغییرات آب و هوایی، ناهنجاری‌های بارندگی و باران اسیدی، مشکلات سلامتی)؛ انرژی‌های تجدیدپذیر، در بلندمدت سهم قابل‌ملاحظه‌ای در تأمین انرژی اولیه در تمامی بخش‌ها (خانگی/تجاری، صنعت و حمل‌ونقل) خواهند داشت. در آینده نزدیک، این فاکتورها و همچنین کاهش هزینه‌های مربوط به تکنولوژی‌های انرژی‌های تجدیدپذیر، نقش بسزایی در به‌کارگیری بیشتر انرژی‌های تجدیدپذیر خواهند داشت [۶].

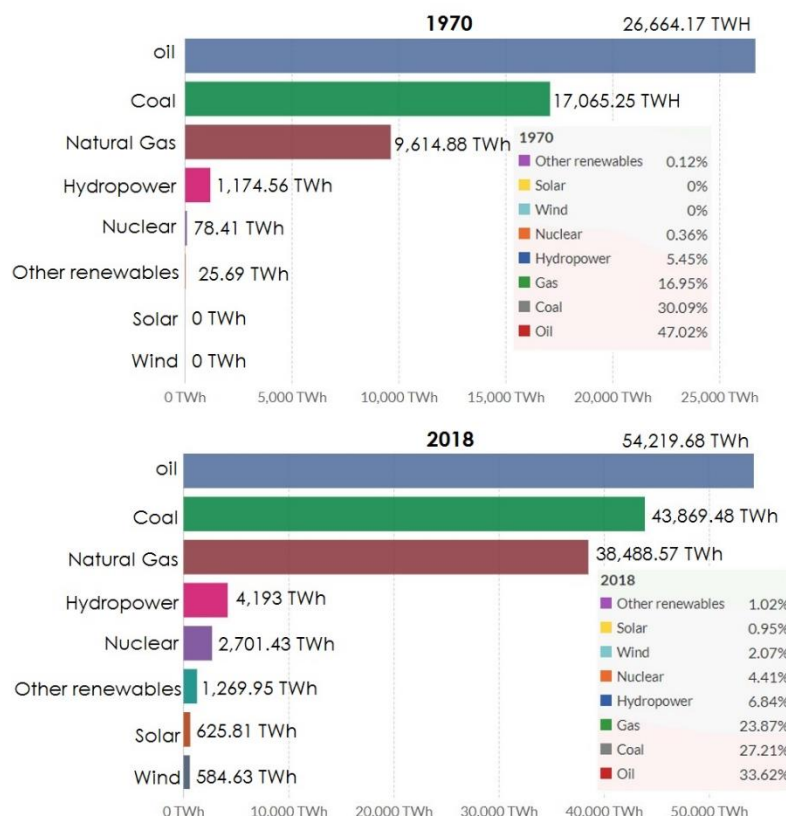
سال ۲۰۱۸ شاهد یک بازار نسبتاً پایدار برای فناوری‌های انرژی تجدید پذیر بود. درمجموع حدود ۱۸۱ گیگاوات انرژی تجدید پذیر به منابع انرژی جهانی اضافه شده است که یک روند رشد مداوم در مقایسه با سال ۲۰۱۷ را نشان می‌دهد و تعداد کشورهایی که سهم بالایی از انواع انرژی تجدید پذیر را در اختیار دارند نیز در حال افزایش است. در سال ۲۰۱۷، حدود ۱۸/۱ درصد از کل مصرف انرژی جهان مربوط به منابع انرژی تجدیدپذیر بوده است [۷]. در سال ۲۰۱۸، سرمایه‌گذاری قابل‌توجهی به سمت فن‌آوری‌های تجدید پذیر (با در نظر گرفتن نیروگاه‌های برق آبی، حدود ۲۸۸ میلیارد دلار یا ۶۹ درصد از کل سرمایه‌گذاری در زمینه تکنولوژی‌های ایجاد ظرفیت‌های جدید انرژی) نسبت به سایر فناوری‌ها، ازجمله سوخت فسیلی یا نیروگاه‌های تولید انرژی هسته‌ای صورت پذیرفته است. در مقابل، حدود ۳۳ میلیارد دلار در زمینه افزایش ظرفیت نیروگاهی هسته‌ای (ظرفیت‌های جدید ایجادشده در چین و روسیه) و ۹۵ میلیارد دلار مربوط به ظرفیت تولید سوخت‌های فسیلی (شامل ۵۰ میلیارد دلار برای نیروگاه‌های جدید با زغال‌سنگ و ۴۵ میلیارد دلار برای ژنراتورهای گازسوز) سرمایه‌گذاری صورت پذیرفته است (شکل ۱-۲) [۷].



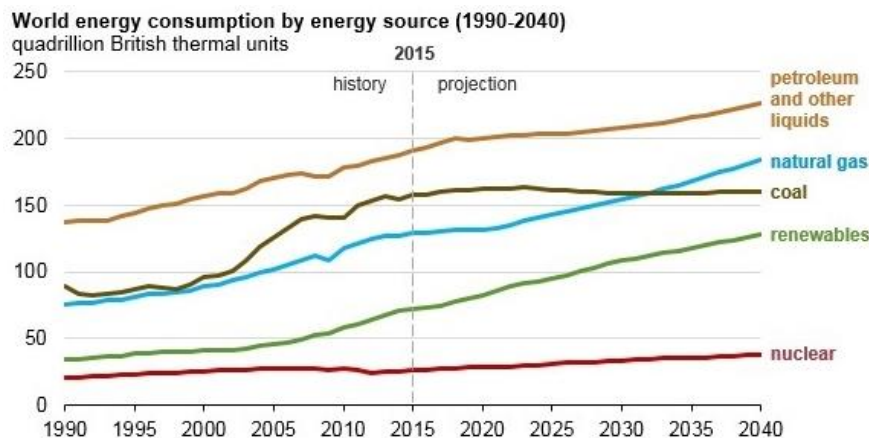
شکل ۱-۲- سرمایه‌گذاری جهانی در زمینه ظرفیت‌های جدید انرژی (سوخت‌های فسیلی، نیروی هسته‌ای و انرژی‌های تجدید

پذیر) در سال ۲۰۱۸ [۷].

همان‌طور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، میزان مصرف انرژی‌های تجدید پذیر نسبت به سایر منابع انرژی طی نیم قرن گذشته (۱۹۷۰-۲۰۱۸) از حدود ۶ درصد به حدود ۱۸ درصد افزایش یافته است [۲ و ۸]. مطابق گزارش‌ها آژانس بین‌المللی انرژی، پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۴۰ میلادی میزان مصرف انرژی جهان تا ۲۸ درصد افزایش یابد که حدود ۳۰ درصد از این انرژی مصرفی از منابع انرژی تجدید پذیر تأمین خواهد شد (شکل ۱-۴) [۹]. از آنجاکه دغدغه‌های مربوط به حفاظت از محیط‌زیست در حال افزایش است، هم فناوری‌های سوخت پاک و هم انرژی‌های جدید به‌طور جدی مورد پیگیری و بررسی قرار می‌گیرند. مکانیسم‌های اقتصادی و سیاسی مورد نیاز برای حمایت از توزیع گسترده بازارهای پایدار برای سیستم‌های انرژی تجدیدپذیر به‌سرعت در حال بررسی و اجرا هستند. واضح است که رشد آتی در بخش انرژی در درجه اول در زمینه انرژی‌های تجدید پذیر است. بنابراین، انتقال به انرژی‌های تجدید پذیر می‌تواند به بشر در رسیدن به اهداف دوگانه کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، در نتیجه محدود کردن اثرات شدید بر هوا و اقلیم در آینده، و اطمینان از تحویل مطمئن، به‌موقع و مقرون‌به‌صرفه از انرژی کمک کند [۵].



شکل ۱-۳- مقایسه سهم منابع مختلف انرژی در مصرف جهانی انرژی در سال‌های ۱۹۷۰ و ۲۰۱۸ میلادی [۸].



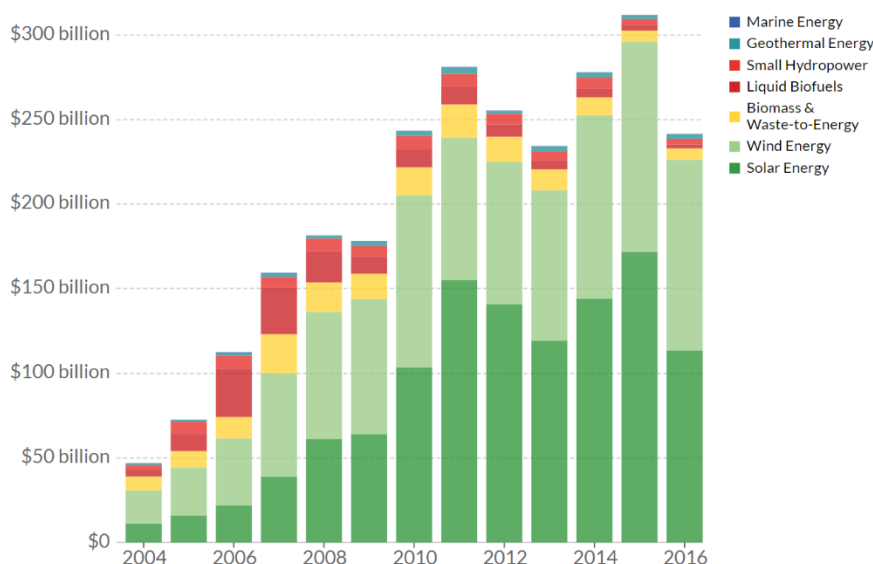
شکل ۱-۴- مصرف انرژی جهانی بر اساس منابع مختلف انرژی (۱۹۹۰-۲۰۴۰) (بر اساس واحد quadrillion Btu معادل 1.055×10^{18} ژول) [۹].

تغییر سیستم‌های انرژی از سوخت‌های فسیلی به سمت فناوری‌های تجدیدپذیر به سرمایه‌گذاری مالی قابل توجهی نیاز دارد. روند سرمایه‌گذاری جهانی بر اساس منبع انرژی تجدیدپذیر (به‌غیر از نیروگاه‌های برق آبی بزرگ) تا سال ۲۰۱۷ در شکل ۱-۵ نشان داده شده است. در سال ۲۰۱۶، انرژی خورشیدی و بادی هرکدام ۴۷ درصد از سرمایه‌گذاری در حوزه انرژی‌های تجدیدپذیر را دریافت کردند (۹۴ درصد در مجموع). این دو فناوری بخصوص طی چند سال گذشته سهم فزاینده‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. در سال ۲۰۰۶، انرژی زیستی (هم به‌صورت زیست‌توده و هم سوخت‌های زیستی مایع) سهم قابل توجهی از سرمایه‌گذاری جهانی را به خود اختصاص داد و به ۳۶ درصد رسید. این مقدار در

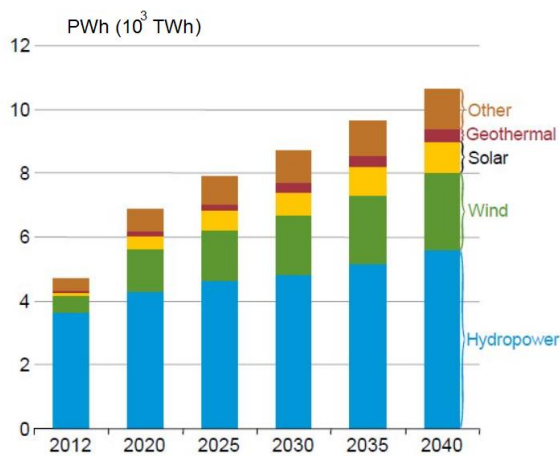
دهه گذشته کمتر شده و به کمتر از ۴ درصد در سال ۲۰۱۶ رسیده است. این روند نشان می‌دهد که سرمایه‌گذاران، انرژی خورشیدی و بادی را به عنوان فناوری‌های غالب در زمینه انرژی‌های تجدیدپذیر در آینده می‌دانند [۲].

Investment in renewable energy, by technology

Global investment in renewable energy technologies, measured in USD per year. Note investment figures exclude large-scale hydropower schemes.



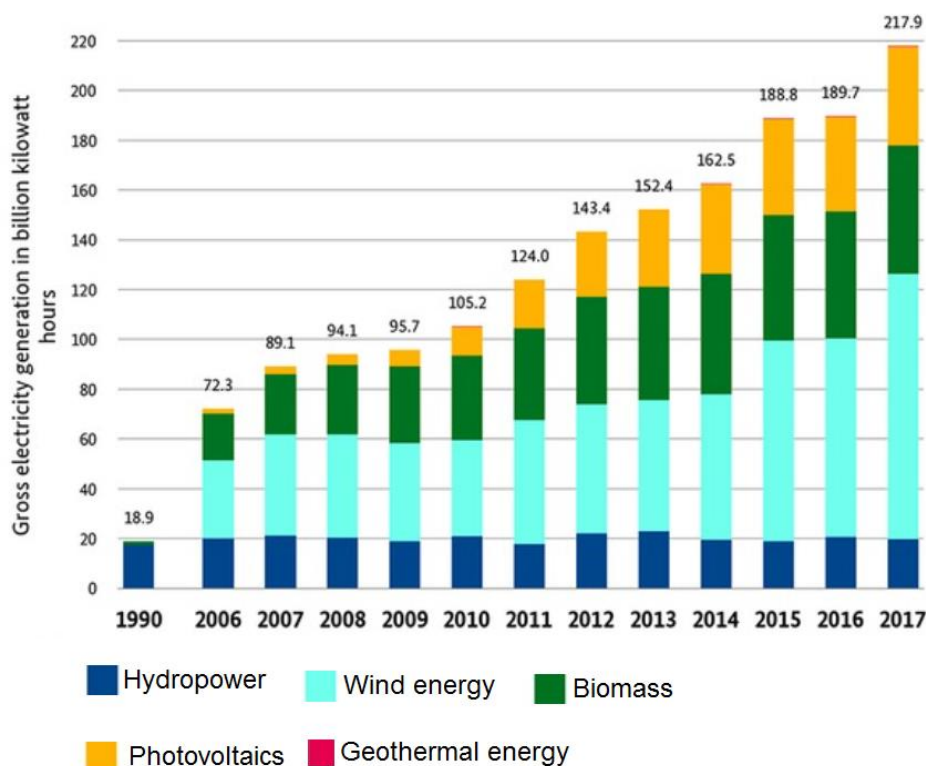
شکل ۱-۵- سرمایه‌گذاری جهانی بر اساس منبع انرژی تجدید پذیر (به‌غیر از نیروگاه‌های برق آبی بزرگ) تا سال ۲۰۱۷ [۲].



Note: Other generation includes biomass, waste, and tide/wave/ocean.

شکل ۱-۶- تولید خالص برق جهان بر اساس منابع انرژی تجدیدپذیر، از سال ۲۰۱۲ تا ۲۰۴۰ [۹].

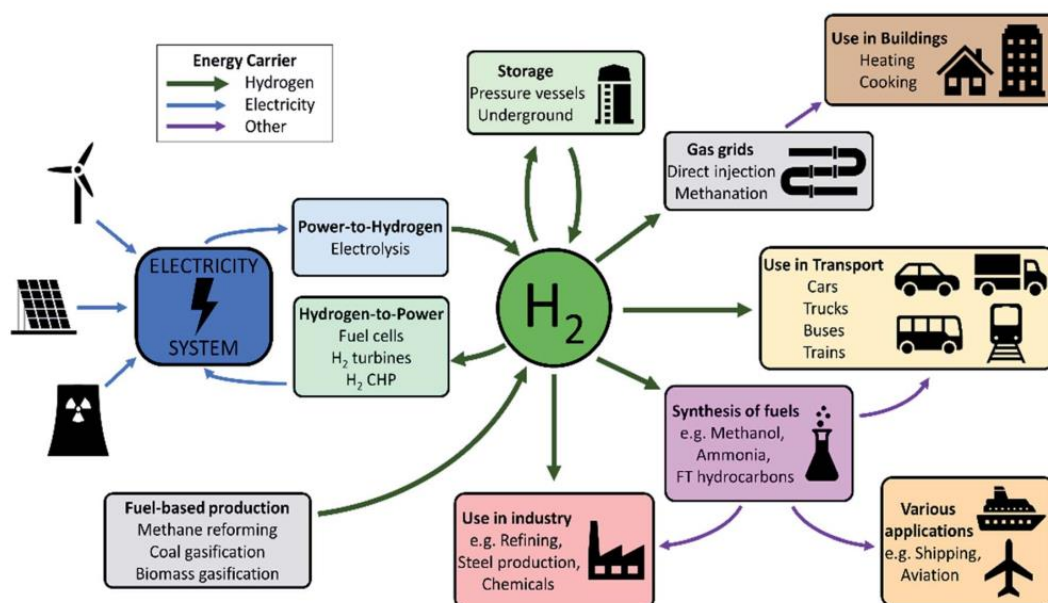
ظرفیت و چشم‌انداز سهم هر یک از منابع انرژی تجدیدپذیر جهت تولید الکتریسیته برای سال‌های ۲۰۱۲ تا ۲۰۴۰ در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. برای مثال، سهم هر کدام از این منابع در تولید برق تجدیدپذیر برای کشور آلمان به عنوان یکی از کشورهای پیشرو در این زمینه، از سال ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۸ در شکل ۱-۷ نشان داده شده است. قابل ذکر است که تقریباً ظرفیت انرژی برق آبی، که بخش عمده‌ای از انرژی تجدیدپذیر را فراهم می‌کند در طول زمان به علت کشف شدن و مورد استفاده قرار گرفتن اکثر امکانات و مناطق مورد بهره‌برداری، چندان روند رو به رشدی نداشته و ظرفیت سایر تکنولوژی‌های تجدیدپذیر به‌ویژه فتوولتائیک در حال پیشرفت هستند.



شکل ۱-۷- ظرفیت تولید الکتریسیته از منابع مختلف تجدید پذیر در کشور آلمان برای سال‌های ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۸ [۸].

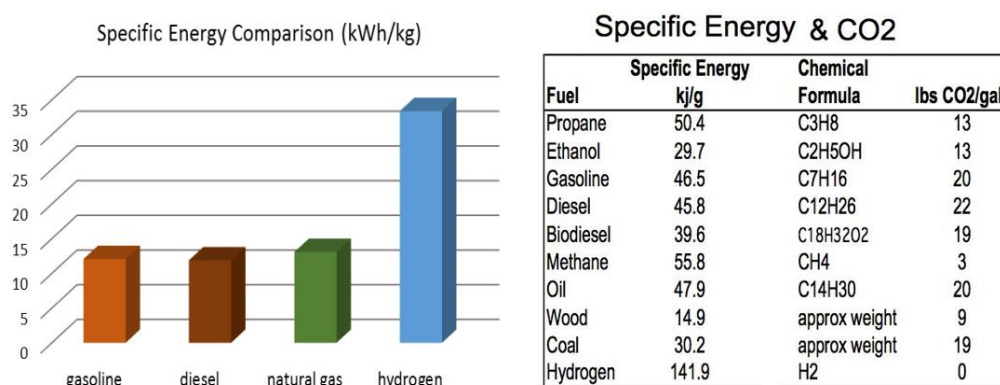
۱-۳- انرژی هیدروژنی

انرژی هیدروژن یکی از مهم‌ترین منابع انرژی در قرن جاری به حساب می‌آید. هیدروژن یک منبع انرژی پایدار و پاک بوده که به‌عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی مطرح است. یکی از راه‌های مناسب ذخیره‌سازی انرژی حاصل از منابع تجدید پذیر، ذخیره‌سازی شیمیایی آن به فرم گاز هیدروژن است. در طی چند دهه گذشته به‌خصوص سال‌های اخیر، انرژی هیدروژن، که یک منبع انرژی قابل حمل است و دارای ارزش کالری بالایی است، در زمینه فن‌آوری‌های جدید انرژی مطرح شده است. هیدروژن به‌عنوان یک انرژی سبز در نظر گرفته می‌شود، زیرا می‌تواند از منابع تجدید پذیر تولید شود و آلاینده هم نیست. هیدروژن یک منبع اصلی انرژی نیست بلکه مانند الکتریسیته یک حامل انرژی است. علاوه بر این، هیدروژن نسبت به برق، حامل انرژی کارآمدتری است. هیدروژن دارای ویژگی‌هایی مانند حمل و نقل آسان، قابلیت ذخیره‌سازی و استفاده با تلفات کم و ایمن است. علاوه بر این، هیدروژن را می‌توان به روش‌های مختلفی مانند پیل‌های سوختی یا احتراق مستقیم برای تأمین انرژی مورد استفاده قرارداد [۱۰]. بنابراین، تبدیل هیدروژن به اشکال دیگر انرژی آسان است. شماتیک تولید، تبدیل و کاربردهای هیدروژن در صنایع مختلف در شکل ۱-۸ نشان داده شده است [۱۱].



شکل ۱-۸- مسیرهای اصلی تولید، تبدیل و استفاده از هیدروژن در صنایع مختلف [۱۱].

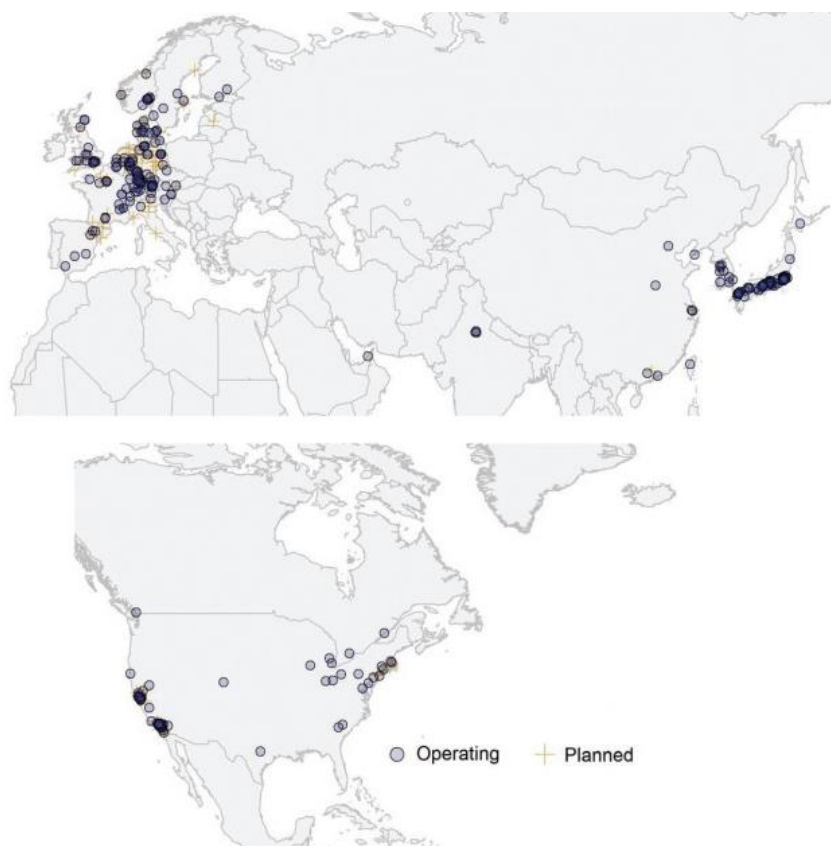
دانشیته انرژی هیدروژن (۳۲ کیلووات ساعت بر کیلوگرم) در مقایسه با سایر واسطه‌های ذخیره‌سازی شیمیایی بیشترین مقدار را داراست [۱۲]. گرمای حاصل از احتراق هیدروژن سه برابر بنزین یا سوخت‌های دیزل است (شکل ۱-۹) [۱۳ و ۱۴]. بنابراین، مقدار کمتری هیدروژن نسبت به دیزل یا بنزین، می‌تواند مسافت پیموده شده یکسانی را برای وسایل نقلیه به همراه آورد.



شکل ۱-۹- مقایسه دانشیته انرژی و میزان تولید CO2 در هیدروژن و سایر سوخت‌ها [۱۳ و ۱۴].

هیدروژن به دلیل فراوانی، گزینه‌ی جذابی نسبت به سایر منابع انرژی تجدید پذیر از قبیل: انرژی هسته‌ای، زیست سوخت‌ها، انرژی خورشید و ... است. این انرژی را می‌توان با فرایندهای حرارتی و یا از آب به دست آورد که می‌تواند با بهره‌وری زیاد و بدون تأثیر منفی بر محیط تبدیل به یک انرژی مفید شود. انرژی هیدروژن که برای حل مشکل انرژی جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد، قادر به تولید مداوم برای میلیاردها سال خواهد بود. یکی از مهم‌ترین مزایای

گاز هیدروژن به‌عنوان انرژی این است که حاوی گاز سمی نیست و متعاقباً باعث خوردگی نمی‌شود. بنابراین، در صورت رعایت موارد احتیاطی لازم، استفاده از انرژی هیدروژن بی‌خطر و بسیار ساده است. در اثر سوختن هیدروژن به‌عنوان سوخت پاک، بخار آب به‌عنوان پسماند تولید می‌شود. علاوه بر اینکه به محیط طبیعی آسیب نمی‌رساند، تشکیل بخار آب به‌عنوان پسماند می‌تواند به از بین بردن خسارت‌های ناشی از سایر پسماندهای انرژی کمک کند، و همچنین می‌توان از پسماندهای هیدروژن به‌عنوان بازیافت طبیعی در بسیاری از زمینه‌های فناوری بهره‌مند شد. هیدروژن می‌تواند نقش مهمی در آینده کم‌کربن داشته باشد: موازنه نیروی برق به‌عنوان یک حامل انرژی با انتشار کربن صفر که به‌راحتی قابل ذخیره و حمل است، فراهم کردن یک سیستم انرژی ایمن‌تر با کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی، باقابلیت استفاده در بخش‌های مختلف شامل حمل‌ونقل، گرما، صنعت و برق که در کنار هم، دو سوم از انتشار جهانی CO₂ را تشکیل می‌دهند [۱۵]. به‌عنوان مثال در بخش حمل‌ونقل، در بسیاری از کشورها سرمایه‌گذاری‌های زیادی در زمینه ساخت و بهره‌برداری از خودروهای هیدروژنی (فناوری پیل سوختی) و جایگاه‌های سوخت‌رسانی هیدروژن انجام گرفته است. تا سال ۲۰۱۸ در سطح جهان، ۳۳۰ ایستگاه سوخت‌رسانی هیدروژن وجود دارد که نیمی از آن‌ها در ژاپن و آمریکا قرار دارند (شکل ۱-۱۰). برنامه‌های توسعه سوخت هیدروژن در کشورهای اروپایی برای شروع بازار، گسترش ایستگاه‌های سوخت‌گیری را در مکان‌های مهم شهری و بین‌شهری پیشنهاد کرده است که به‌عنوان نمونه، شبکه‌ای از ۶۵ ایستگاه سوخت‌گیری برای انگلستان تا سال ۲۰۲۰ را شامل می‌شود که تا سال ۲۰۳۰ به ۱۱۵۰ ایستگاه خواهد رسید تا کل کشور را تحت پوشش خود قرار دهد.



شکل ۱-۱۰- نقشه توزیع جهانی جایگاه‌های بهره‌برداری شده و در حال احداث سوخت‌گیری هیدروژن [۱۵].

اهداف ملی برای دستیابی به فناوری خودروهای پیل سوختی در شش کشور پیشرو در جدول ۱-۱ خلاصه شده است و سطح حمایت مالی ارائه شده برای دستیابی به این اهداف در جدول ۲-۱ بیان شده است [۱۵].

جدول ۱-۱- خلاصه‌ای از اهداف مورد نظر در زمینه خودروهای پیل سوختی در کشورهای پیشرو [۱۵].

Summary of hydrogen and fuel cells uptake targets.

Country	Fuel cell cars			Refuelling stations		
	2020	2025	2030	2020	2025	2030
Japan	40 000	200 000	800 000	160	320	900
Germany	100% ZEV ^a by 2040			400		—
China	3000 ^b	50 000	1m	100	1000	—
US	0	3.3m	—	100 ^c	—	—
South Korea	10 000	100 000	630 000	100	210	520
UK	100% ZEV ^a by 2040			30	150	—

^a Zero emission vehicle. ^b Shanghai only. ^c California only.

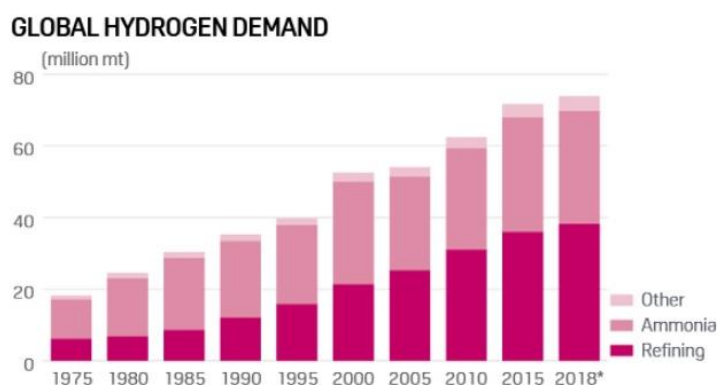
جدول ۲-۱- خلاصه‌ای از سرمایه‌گذاری‌های صورت گرفته در زمینه حمایت از هیدروژن و پیل‌های سوختی در کشورهای پیشرو در سال ۲۰۱۷ [۱۵].

Summary of the support offered in various countries for hydrogen and fuel cells in 2017.

Country	Fuel cell vehicles	Refuelling
Japan	\$147m	\$61m
Germany	\$4000 per vehicle	\$466m
China	\$1700 per kW (up to \$57 000 per vehicle)	\$1.1m per unit
US	Up to \$13 000 per vehicle	30% of cost (up to \$30 000) (California \$100m up to 2023)
South Korea	\$5.4m (up to \$31 000 per vehicle)	
UK	\$33m (60% of cost for refuelling)	

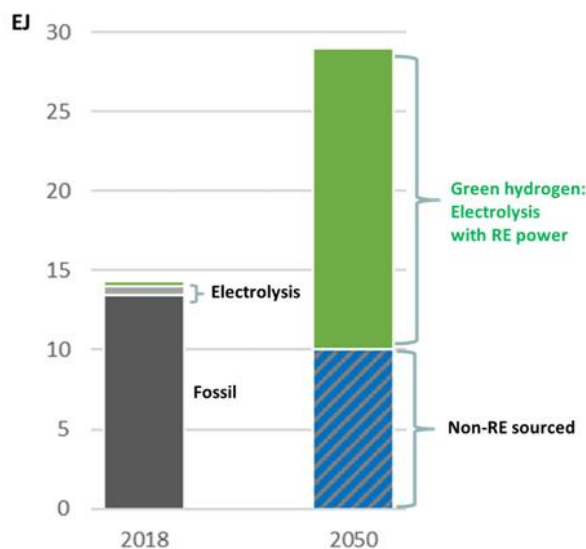
امروزه، تأمین هیدروژن برای مصارف صنعتی یک تجارت بزرگ در سراسر جهان است. تقاضا برای هیدروژن، که از سال ۱۹۷۵ بیش از سه برابر شده است، رو به افزایش است (شکل ۱-۱۱). هیدروژن می‌تواند به‌طور مستقیم با آب در روش الکترولیز تولید شود؛ اما در شرایط فعلی تقریباً تمام هیدروژن، از اصلاح بخار یا گازی سازی زغال سنگ تولید می‌شود. الکترولیز راهی مناسب برای تبدیل برق پاک حاصل از خورشید و باد و سایر منابع تجدیدپذیر به هیدروژن است. هر کدام از این منابع انرژی تجدیدپذیر می‌تواند به‌صورت مستقل برق تولید نماید و با استفاده از الکترولیز به هیدروژن به‌عنوان سوخت پاک تبدیل و ذخیره شود. در مقابل، اصلاح بخار و گازی سازی، هر دو فرآیندی متمرکز بر انرژی هستند که مقدار زیادی دی‌اکسید کربن تولید می‌کنند. تولید هیدروژن خالص، ۶ درصد از مصرف گاز طبیعی و ۲ درصد از زغال سنگ را شامل می‌شود. این امر منجر به تولید حدود ۸۳۰ میلیون تن گاز آلاینده دی‌اکسید کربن در سال شده که برابر با مجموع آلاینده‌های اندونزی و انگلستان تخمین زده شده است [۱۶]. میزان نقش هیدروژن در آینده سیستم انرژی جهان تا حد زیادی در سناریوهای مختلف انرژی جهان محدود شود. رویکرد گسترده به هیدروژن فقط در سناریوهایی با سیاست سخت گیرانه آب و هوایی، قیمت بالای نفت و

بنزین و دستیابی به موفقیت‌های چشمگیر در فناوری پیل‌های سوختی و ذخیره‌سازی هیدروژن در نظر گرفته شده است.



شکل ۱-۱۱- تقاضای جهانی برای هیدروژن (۱۹۷۵-۲۰۱۸) [۱۶].

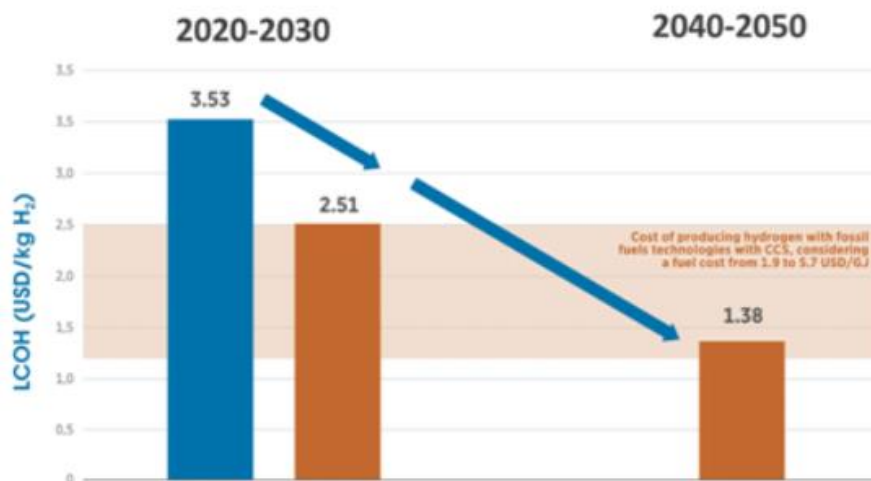
طبق مطلوب‌ترین فرضیات، پیش‌بینی می‌شود وسایل نقلیه هیدروژنی تا سال ۲۰۵۰ حدود ۳۰ تا ۷۰ درصد از بازار جهانی وسایل نقلیه (خودروهای سبک) را به خود اختصاص دهند و در نتیجه تقاضای هیدروژن تا مقادیر ۲۰ EJ تا ۳۵ EJ افزایش یابد که سبب کاهش مصرف نفت به میزان ۷ تا ۱۶ میلیون بشکه در روز خواهد شد [۱۷]. طبق سناریوی مطرح شده توسط آژانس بین‌المللی انرژی‌های تجدید پذیر^۱، ۱۶ درصد از تولید برق در سال ۲۰۵۰ در یک سناریوی سازگار با توافق‌نامه آب‌وهوا، صرف تولید هیدروژن می‌شود. دو سوم از کل هیدروژن تولید شده سبز است. این امر حاکی از اختصاص حدود ۱۷۰۰ گیگاوات برای تولید هیدروژن الکترولیزی تا سال ۲۰۵۰ است، یعنی نرخ رشد سالانه ۳۵ درصد در ۳ دهه آینده که اکثر این هیدروژن به روش‌های فوتوولتایی (PV) تولید خواهد شد (شکل ۱-۱۲) [۱۸].



شکل ۱-۱۲- میزان تقاضا برای هیدروژن و سهم روش‌های تولید آن از منابع تجدید پذیر و فسیلی در سال ۲۰۱۸ و ۲۰۵۰ [۱۸].

¹IRENA REmap scenario

امروزه، هزینه تولید هیدروژن سبز نسبت به تولید با روش‌های مرسوم بر پایه سوخت‌های فسیلی بیشتر است. با این حال، هیدروژن سبز تولیدشده از الکترولیز با منابع تجدید پذیر در آینده ارزان‌تر و در دسترس‌تر خواهد شد. به نظر می‌رسد در بهترین حالت، هزینه‌های تولید در حدود ۳ دلار برای هر کیلوگرم هیدروژن سبز در دهه آینده امکان‌پذیر باشد. این هزینه می‌تواند دوباره تا سال ۲۰۴۰-۲۰۵۰ به نصف کاهش یابد (شکل ۱-۱۳) [۱۸].



شکل ۱-۱۳- هزینه‌های تولید هیدروژن الکترولیزی پاک از منابع انرژی تجدید پذیر تا سال ۲۰۵۰ [۱۸].

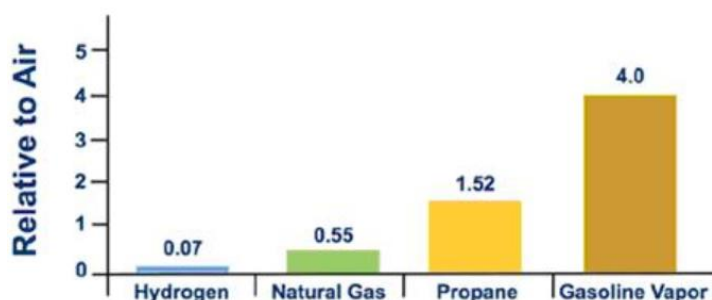
هیدروژن به دلیل فوایدی نظیر عدم آلاینده‌گی، محتوای بالای انرژی، ذخایر فراوان، غیر سمی بودن و بهره‌وری بالا، نقش بسیار مهمی در زیرساخت‌های انرژی آینده خواهد داشت [۱۹]. در حال حاضر، دلیل پایین بودن نسبت استفاده از هیدروژن این است که روش‌های تولید هیدروژن هنوز گران هستند. با توسعه فناوری‌ها در آینده، هزینه‌های تولید هیدروژن کاهش و سهم استفاده از آن در سبد انرژی آینده افزایش خواهد یافت [۲۰]. مزایا، معایب و چالش‌های تولید و استفاده از سوخت هیدروژن در جدول ۱-۳ خلاصه شده است [۲۱].

جدول ۱-۳- مزایا، معایب و چالش‌های تولید و استفاده از سوخت هیدروژن [۲۱].

مزایا	معایب و چالش‌ها
منبع انرژی تجدیدپذیر با منابع فراوان تولید و تأمین	هزینه‌های بالای تولید
حامل انرژی پاک بدون آلاینده‌گی قبل و بعد از استفاده	پیچیدگی‌ها و چالش‌های ذخیره‌سازی
غیر سمی بودن	مشکلات مربوط به ایمنی و اشتعال‌پذیری
بازدهی بالاتر نسبت به سایر منابع انرژی	مشکلات و پیچیدگی‌های حمل‌ونقل
قابلیت استفاده در سقینه‌های فضایی	وابستگی به سوخت‌های فسیلی برای تولید (در حال حاضر)
قابلیت تولید توسط منابع تجدیدپذیر	و آلاینده بودن روش‌های تولید هیدروژن توسط این منابع

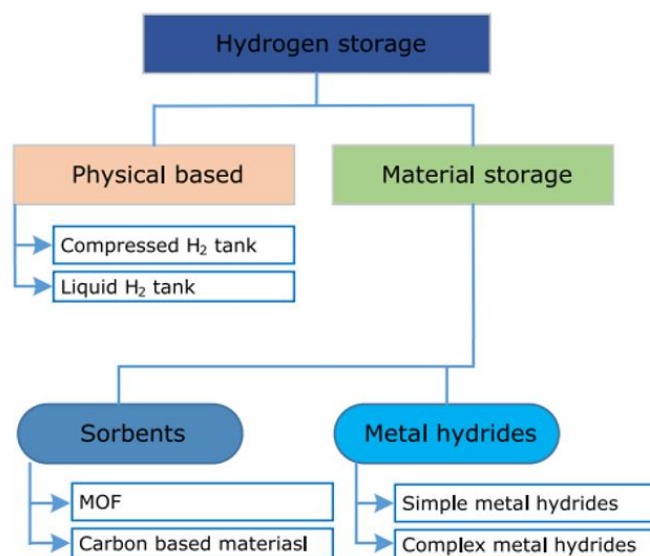
۴-۱- روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن

به‌عنوان یک حامل انرژی، مهم‌ترین ویژگی هیدروژن این است که می‌توان آن را ذخیره کرد. با این حال، ذخیره‌سازی کارآمد هیدروژن به‌صورت ایمن و اقتصادی بزرگ‌ترین چالش در سناریوی حاضر است. به دلیل این که هیدروژن سبک‌ترین گاز شناخته‌شده است (دانسیته $83/8$ گرم بر مترمکعب که نسبت دانسیته آن به هوا برابر $0/07$ است (شکل ۱-۱۴)، ذخیره‌سازی آن با مشکلاتی همراه است [۱۳].



شکل ۱-۱۴- نسبت دانسیته گازی سوخت‌های مختلف به هوا [۱۳].

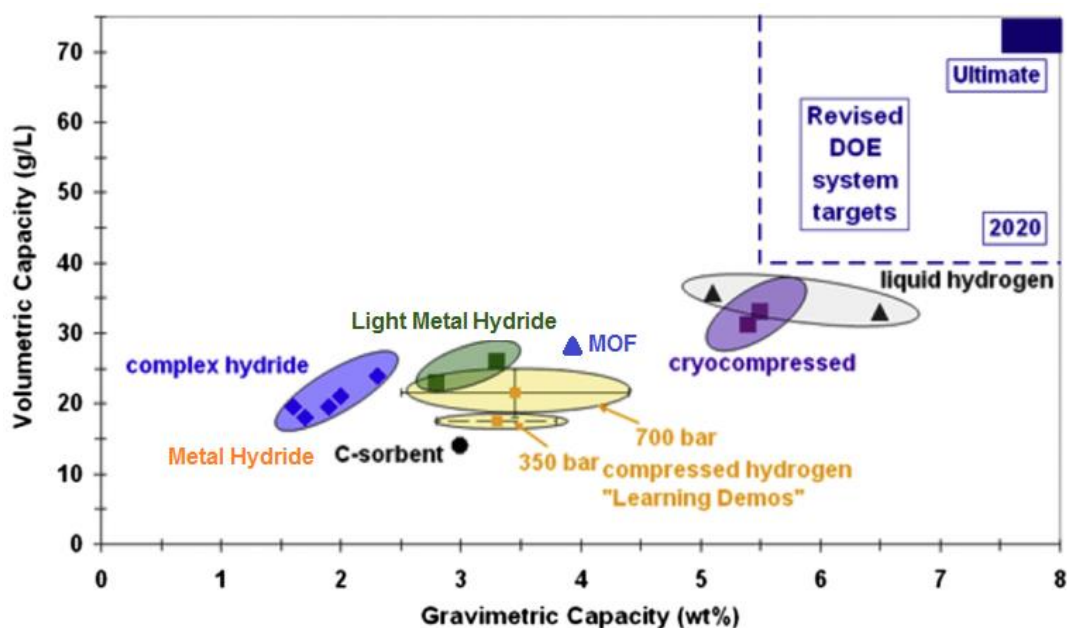
امروزه، برای استفاده گسترده از هیدروژن به‌عنوان انرژی آینده، باید روش‌های مؤثر و کارآمد ذخیره‌سازی هیدروژن توسعه یابد. روش‌های زیادی برای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیدروژن می‌تواند در حالت گازی با فشرده‌سازی (کمپرس کردن) و یا در حالت مایع با سرد کردن در دماهای بسیار پایین ذخیره شود. علاوه بر کاربردهای فشرده و مایع، روش‌های مختلفی برای ذخیره‌سازی هیدروژن امکان‌پذیر است. جذب شیمیایی شامل هیدریدهای فلزی و یا حامل‌های هیدروژن آلی مایع (LOHC) همراه با جذب فیزیکی شامل موادی مانند چارچوب-های فلزی-آلی (MOFs)، نانولوله‌های کربن (CNTs) و ژئولیت‌ها، دو مکانیسم اصلی برای ذخیره‌سازی هیدروژن غیر از ذخیره‌سازی فشرده و مایع معمولی هستند. با این حال، در حال حاضر، هیدروژن فشرده و مایع دو روش اصلی برای ذخیره‌سازی کاربردی هیدروژن هستند [۲۲]. شماتیک روش‌های عمده ذخیره‌سازی هیدروژن در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده است [۱۲].



شکل ۱-۱۵- روش‌های مرسوم ذخیره‌سازی هیدروژن [۱۲].

در سال ۲۰۰۳، وزارت انرژی ایالات متحده (DOE) اهداف مربوط به سیستم‌های ذخیره‌سازی هیدروژن را در فواصل ۵ ساله (آغاز از سال ۲۰۰۵ تا رسیدن به اهداف نهایی) منتشر کرد. مطابق این دستورالعمل، تا سال ۲۰۲۰، سیستم‌های ذخیره‌ساز هیدروژن باید اهداف ۵/۵ درصد وزنی و ۴۰ گرم بر لیتر را به ترتیب برای ظرفیت ذخیره‌سازی جرمی و حجمی در شرایط عملیاتی محیطی ملاقات کنند. شکل ۱-۱۶، محدوده دانسیته حجمی و جرمی فناوری‌های مختلف موجود برای ذخیره‌سازی هیدروژن را نشان می‌دهد [۲۳]. همان‌طور که در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است، تاکنون فناوری‌های موجود قادر به دستیابی به اهداف DOE نبوده‌اند. این امر به این دلیل است که هر مکانیسم ذخیره‌سازی دارای محدودیت‌های اساسی است: هیدروژن فشرده گازی به حجم زیادی نیاز دارد، هیدروژن مایع به راحتی تبخیر می‌شود، هیدریدهای فلزی وزن قابل توجهی را به سیستم اضافه می‌کنند و مواد جاذب هیدروژن کافی در خود نگه نمی‌دارند [۲۳ و ۲۴]. بنابراین، تحقیقات در مورد بهبود این روش‌های ذخیره‌سازی و توسعه مکانیسم‌های جدید ذخیره‌سازی به‌طور مداوم در حال انجام است.

همه حامل‌های جایگزین هیدروژن مانند MOF ها، هیدریدهای فلزی، و LOHC ها به‌منظور ذخیره‌سازی هیدروژن در یک وسیله نقلیه پیل سوختی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این حال، به نظر می‌رسد فعلاً برای سال‌های جاری، همچنان سیستم ذخیره‌سازی هیدروژن گازی فشرده در فشار ۷۰۰ بار در یک وسیله نقلیه مورد استفاده قرار بگیرد [۲۲].



شکل ۱-۱۶- مقایسه ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن برای فناوری‌های مختلف. (در مورد جاذب‌های جامد، ظرفیت‌های نشان داده شده در اینجا عموماً مربوط به ذخیره‌سازی در شرایط فوق سرد است و در شرایط عملیاتی (دمای محیط) ظرفیت‌های ذخیره‌سازی کاهش پیدا می‌کند) [۲۳].

در ادامه، ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن توسط روش‌های مختلف شامل کمپرس گازی، هیدروژن مایع، ترکیبات متنوع شامل هیدریدهای فلزی، MOF ها، ساختارهای کربنی و زئولیت‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. مکانیسم‌های بهبود ذخیره‌سازی هیدروژن نیز به منظور توسعه سیستم‌های جدید ذخیره‌سازی هیدروژن مورد بحث قرار گرفته است. مزایا و معایب روش‌های مختلف ذخیره‌سازی هیدروژن در جدول ۱-۴ خلاصه شده است [۲۵].

جدول ۱-۴- مقایسه روش‌های مختلف ذخیره‌سازی هیدروژن، مزایا و معایب هر یک [۲۵].

سیستم‌های ذخیره‌سازی گاز H_2	مزایا	معایب	تلاش‌های در حال انجام
هیدروژن کمپرس شده گازی (CGH_2)	به صورت تجاری در دسترس بودن	هزینه بالای تجهیزات و مخازن ظرفیت جرمی پایین انرژی کمپرس سازی بالا نیاز به کنترل و مدیریت گرما در طول شارژ گاز	توسعه و طراحی مخازن و نگه‌دارنده‌های مقرون به صرفه
هیدروژن مایع (LH_2)	به صورت تجاری در دسترس بودن	اتلاف H_2 انرژی مایع سازی زیاد مسائل ایمنی	

	کنترل گرما جهت جلوگیری از تبخیر		
بهبود سینتیک جذب/دفع هیدروژن همراه با مدیریت گرما	انرژی کمپرس / مایع سازی زیاد ظرفیت جرمی و حجمی پایین نیاز به کنترل و مدیریت گرما در طول شارژ گاز دمای عملیاتی بالا جهت آزادسازی هیدروژن	ظرفیت حجمی بالا برگشت پذیری سهولت استفاده عملیاتی	هیدریدهای فلزی (دما پایین)
افزایش برهمکنش- های سطحی و گرمای جذب هیدروژن	ظرفیت جرمی پایین اتلاف هیدروژن قابل استفاده	برگشت پذیری سهولت استفاده عملیاتی و عدم نیاز به سازه‌های پیچیده	جاذب‌ها و مواد پایه کربنی

۱-۴-۱- هیدروژن کمپرس شده گازی (CGH₂)

به فرم گازی در فشار اتمسفر، چگالی ذخیره‌سازی حجمی هیدروژن برای هر هدف کاربری بسیار کم است. بنابراین واضح است که هیدروژن گازی فقط در فشار بالا می‌تواند برای ذخیره‌سازی در یک خودرو در نظر گرفته شود. پیشرفته‌ترین سیستمی که امروزه در چندین نمونه اولیه تولیدکنندگان مختلف اتومبیل مورد استفاده قرار می‌گیرد، یک مخزن کامپوزیتی ۷۰ مگاپاسکال (تقریباً ۳۷ کیلوگرم H₂ در مترمکعب) است.

اساساً در فشارهای پایین، چگالی ذخیره‌سازی حجمی کافی حاصل نمی‌شود. به نظر می‌رسد افزایش فشار بیشتر مفید نیست، زیرا در فشارهای زیاد انحراف از قانون گاز ایده آل کاملاً قابل توجه است، چنانکه که در فشار ۷۰ مگاپاسکال دانسیته حجمی هیدروژن در عمل ۳۷ کیلوگرم بر مترمکعب است که در مقایسه با محاسبات ترمودینامیکی برای گاز ایده آل (۵۷ کیلوگرم بر مترمکعب) مقدار کمتری را نشان می‌دهد. در فشارهای بالاتر از این محدوده، چگالی ذخیره‌سازی با افزایش فشار، با شیب بسیار پایینی افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که فشار بالای اعمال شده بر روی مخزن با افزایش اندک میزان تراکم گاز هیدروژن توجیه‌پذیر نیست و ریسک استفاده ایمن از مخزن به میزان زیادی افزایش می‌یابد [۲۶].



شکل ۱-۱۷- تانک ذخیره‌سازی هیدروژن به فرم کمپرس گازی [۲۷].

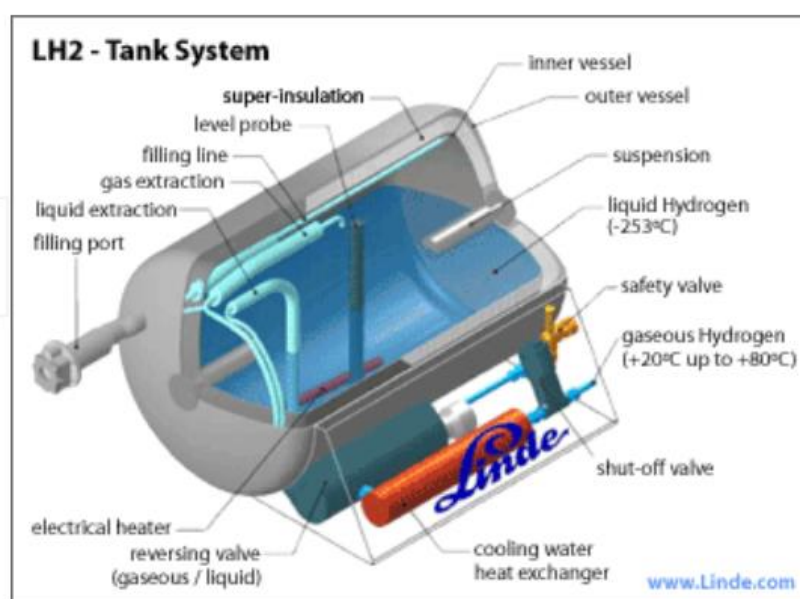
این مخزن از یک سیستم کامپوزیتی با یک بوش داخلی متشکل از یک پلیمر با چگالی بالا به‌عنوان مانع غیرقابل نفوذ برای هیدروژن، یک پوسته کامپوزیتی فیبر کربن/ پلیمر برای مقاومت در برابر فشار و یک لایه بیرونی از پلیمر برای مقاومت در برابر ضربه تشکیل شده است. برای تحمل فشار زیاد در حداقل وزن، شکل کروی بهینه خواهد بود. با این وجود، این مسئله مشکلاتی را برای تعبیه مخزن در اتومبیل ایجاد می‌کند، بنابراین از شکل استوانه‌ای با دو کپسول نیم‌کره استفاده می‌شود (شکل ۱-۱۷). باید در نظر داشت که برای فشرده‌سازی گاز هیدروژن نیاز به صرف انرژی است. حداقل انرژی مورد نیاز برای این فرآیند با در نظر گرفتن قانون گاز ایده آل تحت فرض فشرده‌سازی ایزوترمال تخمین زده می‌شود. این محاسبه مقداری در حدود ۸ مگاژول به ازای هر کیلوگرم H_2 برای فشرده‌سازی تا فشار ۷۰ مگاپاسکال را به دست می‌دهد. با این حال، در عمل، فشرده‌سازی فرآیندی ایزوترمال نیست و علاوه بر این، اتلاف مکانیکی انرژی در کمپرسور را نیز باید در نظر گرفت. این امر منجر به افزایش بیش از دو برابری انرژی مورد نیاز نسبت به مقدار محاسبه شده برای حالت ایده آل، یعنی تقریباً ۱۸ مگاژول به ازای هر کیلوگرم H_2 می‌شود. این میزان، حدود ۱۵ درصد از انرژی هیدروژن ذخیره شده در مخزن است [۲۷]. در اصل، می‌توان بخشی از این انرژی فشرده‌سازی را در اتومبیل بازیابی کرد، چراکه جهت استفاده در پیل سوختی به هیدروژنی با فشار فقط کمی بالاتر از فشار اتمسفر مورد نیاز است. با این حال، در حال حاضر هیچ راه‌حل اقتصادی و عملی برای بازیابی انرژی فشرده‌سازی در دسترس نیست، به‌طوری‌که باید این بخش از انرژی ذخیره شده در مخزن را از دست‌رفته در نظر گرفت. علاوه بر این، مشکل اصلی برای مواد مرسوم مورد استفاده در مخازن هیدروژن با فشار بالا، تردی هیدروژنی مواد سیلندر در طی چرخه‌های متعدد شارژ / تخلیه است.

در حال حاضر، هیدروژن گازی فشرده شده (CGH_2) یک فناوری امتحان شده برای ذخیره‌سازی کاربردی گاز هیدروژن است. با وجود معایب این روش، ازجمله دانسیته ذخیره‌سازی حجمی پایین، تردی هیدروژنی، نیاز به استفاده

از مخازن به شکل استوانه و هزینه بالای ساخت مخازن، این فناوری با داشتن مزایایی ازجمله دانسیته ذخیره‌سازی جرمی مناسب، راه‌اندازی ایستگاهی سریع و عدم نیاز به مبدل حرارتی از سایر گزینه‌های دیگر پیشی گرفته است.

۱-۴-۲- هیدروژن مایع (LH₂)

هیدروژن در فشار اتمسفر در دمای حدود ۲۵۳- سانتی‌گراد مایع می‌شود و در این حالت قابل ذخیره‌سازی و انتقال است [۲۶]. در حقیقت بخش عمده هیدروژن در کاربردهای فنی به‌صورت مایع توسط ترپلرهایی با بیش از سه تن هیدروژن مایع حمل می‌شود. متأسفانه برای ذخیره‌سازی هیدروژن در اتومبیل، چگالی هیدروژن مایع نسبتاً پایین و فقط در حدود ۷۱ کیلوگرم بر مترمکعب است. علاوه بر این، مشکلات برای جلوگیری از تلفات تبخیر با کاهش مقدار هیدروژن برای ذخیره‌سازی، افزایش می‌یابد، زیرا سطح، که گرما از طریق آن به داخل مخزن حرکت می‌کند، فقط با مربع اندازه سیستم کاهش می‌یابد، درحالی‌که حجم، یعنی مقدار کل هیدروژن ذخیره‌شده، با مکعب اندازه سیستم کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که اهمیت نسبی جریان گرما به داخل مخزن برای سیستم‌های کوچک‌تر بیشتر است. بنابراین، درحالی‌که تلفات تبخیر برای کانتینرهای بزرگ که دارای سه تن هیدروژن هستند تا حد زیادی نادیده گرفته می‌شوند، این میزان برای مخازن کوچک با ظرفیت چند کیلوگرم متفاوت است. نفوذ گرما به داخل مخزن تا یک مقداری قابل‌تحمل است، زیرا مخزن هیدروژن مایع می‌تواند فشار حدود ۱ مگاپاسکال را حفظ کند. لذا هیدروژنی که در ابتدا تبخیر می‌شود فقط منجر به افزایش فشار در مخزن شده و باعث از بین رفتن هیدروژن نمی‌شود. اما به‌محض رسیدن مقدار آستانه‌ای، باید دریچه‌ای باز شود تا فشار اضافی آزاد شود. در حالت ایده آل، طول دوره‌ای که در آن هیچ تلفات هیدروژنی رخ ندهد، می‌تواند تا چند روز ادامه داشته باشد [۲۶].



شکل ۱-۱۸- شماتیک یک سیستم تانک ذخیره‌سازی هیدروژن مایع [۲۷].

سایر تلفات تبخیر در هنگام پر کردن مجدد اتفاق می‌افتد، چراکه خط انتقال از مخزن به تانک باید تا ۲۵۳- سانتی‌گراد سرد شود. گرچه تولید کنندگان تجهیزات راه‌حل‌هایی را برای به حداقل رساندن تلفات تبخیر در هنگام پر کردن پیدا کرده‌اند (مانند استفاده از اتصالات کریوژنیک هم‌محور)، نمی‌توان کاملاً مانع تبخیر شد و بنابراین این تلفات اضافی باید پذیرفته شوند. به‌طور کلی، سیستم‌های مخزن هیدروژن مایع کاملاً پیچیده هستند (شکل ۱-۱۸). به‌منظور به حداقل رساندن نفوذ گرما، عایق سازی مخازن در خلاء صورت می‌پذیرد و علاوه بر این، حاوی یک سری سپرهای تابشی (حداکثر ۴۰ لایه جداگانه) هستند که سرهم‌بندی آن‌ها فرآیند دشواری است، خصوصاً در لبه‌ها و محل ورود گاز. گرچه این مخازن قابل تولید هستند اما هزینه‌های مربوط به تولید آن‌ها بسیار بالاست [۲۷].

درنهایت، یکی دیگر از معایب سیستم هیدروژن مایع، انرژی مورد نیاز برای مایع سازی آن است. این میزان حدوداً ۳۰ درصد از انرژی هیدروژن ذخیره‌شده در مخزن را شامل می‌شود لذا در مقایسه با روش CGH_2 (۱۵ درصد) بازدهی بسیار کمتری دارد. همچنین بازیابی انرژی مربوط به مایع سازی در حین بهره‌برداری، در این روش امکان‌پذیر نیست. گرچه به نظر می‌رسد این مصرف بالای انرژی برای مایع سازی بزرگ‌ترین عیب این سیستم باشد، اما میزان اتلاف انرژی در کل سیستم انتقال و بهره‌برداری مقدار بیشتری است. باید در نظر داشت که هیدروژن باید تا ایستگاه‌های سوخت‌رسانی انتقال یابد. این انتقال به‌احتمال زیاد به فرم مایع انجام می‌پذیرد، بنابراین این انرژی در هر صورت باید برای مایع سازی هیدروژن صرف شود. لذا این مصرف انرژی لزوماً از معایب این روش ذخیره‌سازی نیست بلکه یک ایراد کلی در زیرساخت‌های سیستم‌های کنونی ذخیره‌سازی بر پایه هیدروژن مایع است. ایمنی یکی دیگر از چالش‌های موجود در استفاده از هیدروژن مایع است. شامل ملاحظات کلی که باید به هنگام استفاده در مخزن ماشین، ذخیره‌سازی، فشرده‌سازی و همچنین سرد کردن تا چنین درجه حرارت‌های به‌شدت پایین در نظر داشت. با این حال، با توجه به مشکلات زیاد هیدروژن مایع برای به‌کارگیری در خودرو، به نظر می‌رسد این روش ذخیره‌سازی هیدروژن برای اغلب تولید کنندگان اتومبیل از اولویت پایینی برخوردار باشد [۲۶].

۱-۴-۳- ذخیره‌سازی‌های حالت جامد

تحقیقات نشان داده است که مؤثرترین روش ذخیره‌سازی، ذخیره‌سازی جامد است [۱۲]. هیدروژن فشرده یا مایع هزینه‌های نگهداری بالایی دارد و برای پاسخگویی به نیازهای کاربردهای مختلف موجود کافی نیست. برای استفاده بهینه از هیدروژن، ویژگی‌های ذخیره‌ساز مورد نیاز شامل چگالی ذخیره‌سازی وزنی و حجمی بالا، دمای جذب پایین و انتقال حرارت و برگشت‌پذیری مناسب، به‌علاوه سینتیک واکنش سریع و هزینه کم است. در سراسر جهان، محققان به دنبال اکتشاف مواد جامد برای ذخیره‌سازی هیدروژن در شرایط اشاره‌شده هستند. ذخیره‌سازی هیدروژن در حالت متراکم از طریق جذب فیزیکی (جذب در سطح) و جذب شیمیایی (اتصال شیمیایی به ماده) نسبت به فشرده‌سازی گازی و یا و ذخیره‌سازی هیدروژن مایع، مزایای بیشتری دارد. بسیاری از مواد مانند هیدریدهای فلزی و کمپلکسی، پتانسیل ذخیره‌سازی هیدروژن را دارند، اما دارای محدودیت‌هایی از قبیل الزام فرآیندهای جذب/دفع در دمای بالا هستند [۲۷]. برای اجتناب از این مشکلات، مواد با سطح ویژه بالا مانند چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF)، ساختارهای کربنی (MWCNTs و گرافن) به‌عنوان مهم‌ترین جایگزین جهت ذخیره‌سازی هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرند.

ماهیت متخلخل این مواد با هیدروژن از طریق برهمکنش‌های واندروالسی تعامل می‌کند و رهاسازی هیدروژن جذب‌شده با حداقل تلاش انجام می‌پذیرد. در بعضی موارد، نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs) و مواد گرافنی به‌عنوان بسترهای پشتیبانی هیدریدهای فلزی برای بهبود ذخیره‌سازی هیدروژن به کار می‌روند. چندین استراتژی هم در بحث تنوع طراحی معماری هم‌آرایی ساختارهای گرافن/MWCNTs با MOF ها و هم رسوب کاتالیزور فلزی روی سطح آن‌ها برای بهبود ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در دماها و فشارهای متوسط عملیاتی، به کار گرفته‌شده است. مکانیسم‌های ذخیره‌سازی هیدروژن توسط مواد بر پایه MOF ها و گرافن/MWCNT نسبت به سایر مواد متخلخل از سهولت بیشتری برخوردار است و زمینه توسعه فناوری‌های محتمل در زمینه پیل‌های سوختی هیدروژن را فراهم می‌کند.

فصل ۲-

بررسی ذخیره سازی هیدروژن با جاذب های جامد

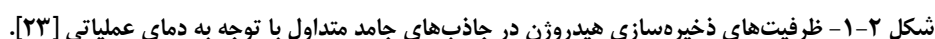
۲-۱- مقدمه

همان‌طور که بخش‌های قبل ذکر شد، مطمئناً برخی از مشکلات عملی، که نمی‌توان از آن‌ها اجتناب کرد، مانند نگرانی‌های ایمنی (برای مهار فشار زیاد) و مشکلات جوشیدن و تبخیر (برای ذخیره‌سازی حالت مایعات)، هر دو برای ذخیره‌سازی هیدروژن چالش برانگیز هستند. به همین منظور، روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن بر پایه جاذب‌های جامد که دارای مشکلات اشاره‌شده نمی‌باشند، هم‌زمان با سایر روش‌های ذخیره‌سازی در این زمینه مطرح شده‌اند که انواع مختلف این جاذب‌ها در ادامه معرفی خواهند شد.

۲-۲- ذخیره‌سازهای جامد

معمولاً برهمکنش گاز با یک سطح سبب جذب آن می‌شود. در اثر این فرآیند، در صورتی که انرژی برهمکنش به اندازه کافی بالا باشد، دانسیته گونه‌های گازی جذب‌شده بسیار بالاتر از دانسیته آن‌ها نسبت به حالت گازی است. بنابراین، در حضور جاذب‌هایی با سطح ویژه بالا، دانسیته ذخیره‌سازی جرمی و حجمی نسبتاً بالایی در شرایط مناسب در دسترس خواهد بود. متأسفانه انرژی برهمکنش هیدروژن با اغلب سطوح مقدار نسبتاً پایینی، در محدوده ۵ کیلوژول بر مول است. در چنین انرژی‌های برهمکنش پایینی، مقدار قابل توجه هیدروژن، تنها در فشارهای بالا و دماهای بسیار پایین قابل جذب خواهد بود. گرچه نیاز نیست دما برای فرآیند جذب تا دمای مایع سازی هیدروژن کاهش یابد و دمای نیتروژن مایع (۱۹۶- سانتی‌گراد) برای رسیدن به میزان قابل قبول هیدروژن جذب‌شده در فشار چند مگاپاسکال کافی است.

جاذب‌های مختلف از جمله هیدریدهای فلزی و مواد متخلخل مانند MOF ها، ترکیبات کربنی و زئولیت‌ها به عنوان مواد مستعد ذخیره‌سازی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به نظر می‌رسد بهترین گزینه موادی دارای سطح ویژه بالا و حفزاتی با ابعاد نانومتری باشند، زیرا آنتالپی جذب در منافذ کوچک کمتر از منافذ بزرگ‌تر است [۱۲]. در این سیستم‌ها، مولکول‌های هیدروژن از طریق جذب فیزیکی (مشخصه نیروهای ضعیف واندروالسی) در مواد مزوپروس ذخیره می‌شوند. در مورد جذب فیزیکی، ظرفیت جذب هیدروژن در یک ماده با سطح ویژه آن متناسب است. ذخیره‌سازی بر پایه جذب روش جذابی است زیرا این پتانسیل را دارد که فشار کلی سیستم را برای مقدار برابر هیدروژن (نسبت به سایر روش‌ها) کاهش داده و شرایط عملیاتی ایمن‌تری داشته باشد. از مزایای این روش‌ها این است که محدودیت‌های حجمی و کرایوژنیک (فوق سرد) کنار گذاشته می‌شوند. ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن توسط این مواد در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۲۳].



کربن‌های متخلخل بسیار فعال با سطح ویژه بالا در گذشته توسعه یافته‌اند، اما این زمینه در حدود ۲۰ سال پیش با قدری رکود مواجه شده است. در اواخر دهه ۱۹۹۰، امید زیادی در مورد ذخیره‌سازی هیدروژن با استفاده از نانولوله‌های کربن و دیگر نانو ساختارهای کربن وجود داشت. با این حال، بعدها مشخص شد که نتایج اولیه ناشی از آلودگی نمونه‌ها یا اندازه‌گیری‌های غلط بوده است. هم‌زمان، یک گروه کاملاً جدید از مواد بسیار متخلخل کریستالی به نام پلیمرهای کوئوردیناسیونی یا چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) توسعه پیدا کرد. به دنبال نتایج امیدوارکننده برای متان در سال ۲۰۰۱، اولین نتایج ذخیره‌سازی هیدروژن در MOF-5، که در سال ۲۰۰۳ منتشر شد، افزایش شدید جذب H_2 در فشارهای بسیار کم و حداکثر ۴/۴ درصد وزنی در فشارهای زیر ۱ بار در ۷۷ کلوین نشان داد. هرچند، این مقدار یک سال بعد توسط همان گروه به ۱/۳ درصد وزنی در ۱ بار اصلاح شد [۲۸].

۲-۱- هیدریدهای فلزی

استفاده از روش‌های شیمیایی برای ذخیره‌سازی هیدروژن از روزهای آغازین تحقیقات بر روی ذخیره‌سازی هیدروژن مطرح بوده است. هیدریدها را می‌توان با توجه به شرایط پیوندشان دسته‌بندی کرد. هیدریدهای فلزی، که به‌طور معمول با فلزات از عناصر واسطه تشکیل می‌شوند. این هیدریدها از اتم‌های فلزی با نقص شبکه و اتم‌های هیدروژن در محل‌های بین نشین تشکیل شده‌اند. هیدریدهای نمکی مانند که بیشتر ترکیبات دوتایی از عناصر گروه‌های ابتدایی اصلی یعنی عناصر قلیایی، قلیایی خاکی و هیدروژن هستند و هیدریدهای کمپلکس، که از یک کاتیون فلزی و یک آنیون کمپلکس حاوی هیدروژن مانند AlH_4^- یا BH_4^- تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، ترکیبات کووالانسی هیدروژن عنصری از قبیل NH_3 یا CH_4 نیز وجود دارد [۱۲].

به‌طور کلی، دو روش برای استفاده از یک هیدرید به‌عنوان ماده ذخیره کننده هیدروژن وجود دارد: (۱) هیدروژن در یک واکنش هیدرولیتیک، یعنی واکنش با آب، که در آن غالباً از هیدروژن حاصل از آب نیز استفاده می‌شود، آزاد می‌شود. یا (ب) هیدروژن به‌صورت برگشت‌پذیر آزاد می‌شود، یعنی با گرم شدن یا کاهش فشار، هیدروژن آزاد می‌شود، درحالی‌که افزایش فشار یا کاهش دما منجر به جذب هیدروژن می‌شود. روش دوم به‌مراتب ترجیح داده می‌شود، زیرا در کلیه سیستم‌های هیدرولیتیک، محلول هیدرید صرف شده، که بعداً به‌صورت یک دوغاب اکسید یا هیدروکسید موجود است، باید برای بازیافت به کارخانه بازگشت داده شود. همچنین لازم به ذکر است در صورتی‌که هیدروژن در ترکیب حداقل تا حدی به‌صورت منفی باردار شده باشد، فقط با یک مسیر هیدرولیتیک می‌تواند از یک ترکیب حاوی هیدروژن آزاد شود. در غیر این صورت هیچ واکنشی با آب برای رهاسازی هیدروژن صورت نمی‌گیرد. بنابراین، ترکیباتی مانند NH_3 ، CH_4 یا H_2S نمی‌توانند برای تولید هیدروژن هیدرولیتی مورد استفاده قرار گیرند.

به‌منظور ذخیره‌سازی هیدروژن قابل استفاده از نظر فنی، ماده ذخیره‌ساز باید از خواص ترمودینامیکی مناسبی برخوردار باشد. به‌طور خاص، این بدان معنی است که فشار تعادلی هیدروژن در دمای اتاق باید در حدود ۰/۱ مگاپاسکال باشد. با این حال، تقریباً هیچ‌یک از هیدریدها با ظرفیت ذخیره‌سازی مناسب این نیاز را برآورده نمی‌کنند. یک روش برای حل این مشکل افزودن ترکیباتی است که ترمودینامیک کلی سیستم را تغییر می‌دهد. این افزودنی می‌تواند یک عنصر یا یک ترکیب باشد که منجر به تشکیل محصولات باثبات‌تر می‌شود و می‌تواند یک نیروی محرکه آنتالپیک اضافی را فراهم کند. روش‌های بسیاری برای چنین دست‌کاری ترمودینامیکی در سیستم‌های احتمالی ذخیره‌سازی هیدروژن وجود دارد. با این حال، همیشه باید در نظر داشت که افزودن مواد دیگر به‌طور معمول به معنای کاهش دانسیته مخصوص ذخیره‌سازی است، که ممکن است سبب ایجاد سیستمی شود که با توجه به چگالی ذخیره‌سازی جاذب در نگاه اول، از نظر عملی بی‌فایده باشد. به‌طور کلی، نیاز به انرژی زیاد برای آزادسازی هیدروژن از پیوندهای شیمیایی در هیدریدها، کاربرد گسترده آن‌ها را محدود می‌کند. درجه حرارت بالا و سرعت واکنش آهسته (انرژی فعال‌سازی زیاد) کاربرد عملی سیستم‌های هیدرید شیمیایی را محدود می‌کند [۲۷].

در روش ذخیره‌سازی توسط هیدریدهای فلزی، پودر فلزات هیدروژن را تحت فشار زیاد جذب می‌کند. در طی این فرآیند با ورود گاز گرما تولید می‌شود و با آزادسازی فشار و اعمال گرما، روند معکوس شده و هیدروژن آزاد می‌شود. یکی دیگر از مشکلات مهم ذخیره‌سازی هیدروژن توسط هیدریدها، وزن مواد جذب‌کننده است به‌طوری‌که جرم یک

مخزن هیدریدی در مقایسه با یک مخزن ۸۰ کیلوگرمی گاز فشرده‌شده با مقدار یکسان H_2 در حدود ۶۰۰ کیلوگرم خواهد بود [۲۷].

۲-۲-۲- چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)

چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) ساختارهای متخلخلی هستند که از یون‌ها و یا خوشه‌های فلزی و اتصال‌دهنده‌های ارگانیک ساخته شده‌اند. این ترکیبات می‌توانند به‌صورت واحدهای بلوکه‌ای (سلول‌های واحد) با گروه‌های بسیار زیاد و مختلفی از پیوند دهنده‌های آلی و خوشه‌ها و یا یون‌های فلزی ساخته شوند. هر ترکیب MOF یک ساختار منحصربه‌فرد است و معمولاً شرایط سنتز متفاوتی دارد. اتصال‌دهنده‌های آلی کربوکسیلات رایج‌ترین لیگاندهای گزارش شده هستند که برای سنتز MOF ها با سطح ویژه بالا به کار می‌روند [۲۹]. یون‌های فلزی مختلفی از جمله فلزات $Al, Ni, Cr, Co, Mn, Cu, Zn$ و لاتانیدها نیز در سنتز MOF ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. MOF ها عموماً با روش‌های هیدروترمال یا سولوترمال^۱ تولید می‌شوند. در روش سنتز هیدروترمال از آب به‌عنوان حلال استفاده می‌شود، درحالی‌که در روش سولوترمال از حلال‌های آلی با درجه حرارت بالا از قبیل N,N -dimethylformamide (DMF)، N,N -dimethylacetamide (DMA) و N,N -diethylformamide (DEF) استفاده می‌شود. به‌طورمعمول، نمک فلزی معدنی و اتصال‌دهنده‌های آلی، هر دو در حلال‌ها حل می‌شوند و در ویال‌های آب‌بندی‌شده قرار می‌گیرند تا MOF را در دمای بالا (به‌طورکلی بین ۶۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد)، تولید کنند. عوامل تعدیل‌کننده، که می‌توانند اتصال / تفکیک پیوندهای کوردیناسیونی (بین ترکیبات فلزی و لیگاندها) را متعادل کنند، یکی دیگر از عوامل بسیار مهم در سنتز MOF ها است، به‌خصوص برای تشکیل MOF های کریستالی که از یون‌های فلزی با ظرفیت بالا شروع می‌شوند. گاهی اوقات، از حلال‌های مخلوط برای کنترل قطبیت واکنش، میزان حلالیت مواد اولیه و همچنین نرخ تبلور مجدد محصولات استفاده می‌شود، به‌گونه‌ای که می‌توان به محصولاتی با کریستالینیتی بالا دست یافت. به‌عنوان مثال، برای تسهیل تشکیل محصول در طول سنتز، می‌توان حلال‌هایی با نقطه جوش کم اضافه کرد [۳۰].

سطح ویژه بالا (تا ۶۰۰۰ مترمربع بر گرم)، تخلخل دائمی، اندازه منافذ قابل تنظیم، استحکام مناسب، انعطاف‌پذیری ساختاری و پایداری حرارتی، آن‌ها را به‌عنوان موادی امیدوارکننده برای ذخیره‌سازی H_2 تبدیل می‌کند. ابعاد منافذ MOFs برای قطر جنبشی^۲ مولکول‌های هیدروژن (۲/۸۹ آنگستروم) مناسب است، که امکان ورود آسان H_2 به ساختار را فراهم می‌کند. بسیاری از اتصال‌دهنده‌های آلی مانند دی کربوکسیلات‌ها (malonic acid, trimesic acid, succinic acid, oxalic acid, glutaric acid, terephthalic acid)، تری کربوکسیلات (citric acid) و آزول‌ها (pyrrodiazole, 1,2,3-triazole) معمولاً در سنتز MOF ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. اصلاح اتصال‌دهنده‌های آلی، دمای واکنش و نسبت فلز به لیگاند، MOF های مختلفی را با چارچوب‌هایی با ابعاد و

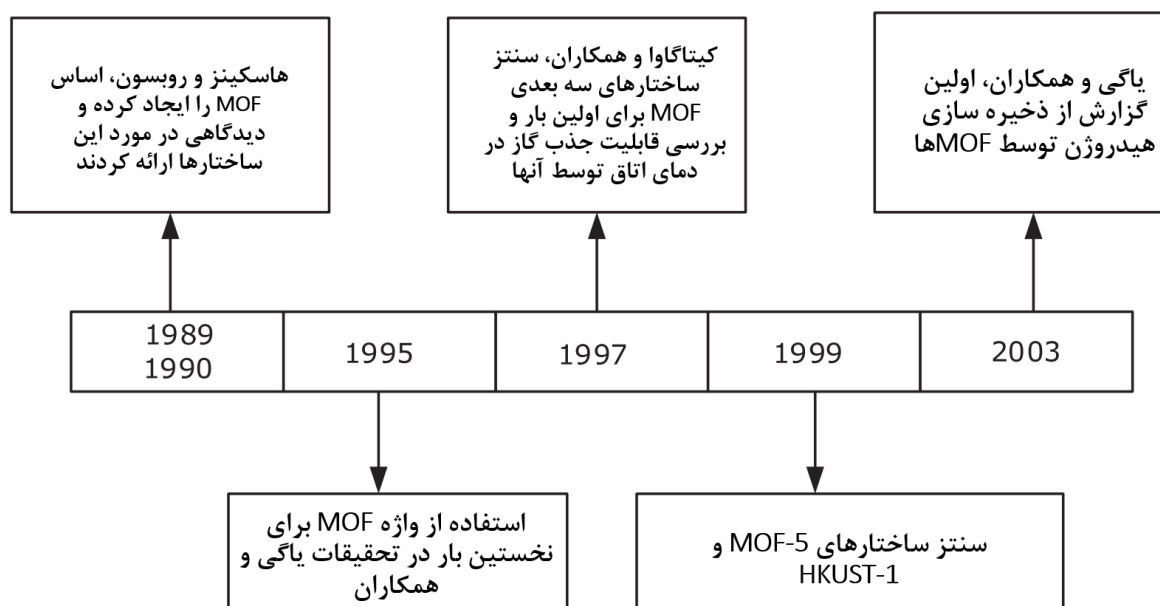
¹ solvothermal

² Kinetic diameter

منافذ متناسب ارائه می‌دهد. حذف مولکول‌های حلال به دام افتاده در منافذ از طریق یک فرآیند فعال‌سازی، مراکز فلزی اشباع‌نشده متناظری ایجاد می‌کند که باعث تقویت تعاملات پیوندی H_2 می‌شوند. تعداد ترکیبات MOF جدید گزارش شده برای ذخیره‌سازی هیدروژن سال به سال در حال افزایش است. از میان آن‌ها ترکیبات زیر نسبت به سایر ترکیبات، ظرفیت ذخیره‌سازی قابل توجهی از H_2 را از خود نشان داده‌اند [۲۹].

- MOF-5 ($Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$)
- MOF-177 ($Zn_4O(1,3,5\text{-benzenetribenzoate})_2$)
- MIL-53 ($[Al(OH)](1,4\text{-benzenedicarboxylate})$)
- MIL-101 ($Cr_3O(F/OH)(H_2O)_2(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$)

با این حال، ناپایداری رطوبت، مشکلات تولید و کاربرد در مقیاس بالا و محدودیت‌های ذخیره‌سازی برای کاربردهای متحرک، آن‌ها را نیازمند به بهبود بیشتر در ادامه مسیر می‌نماید. MOF ها توانایی ذخیره‌سازی H_2 را در دماهای کرایوژنیک^۱ (فوق سرد؛ ۷۷ کلوین) نشان داده‌اند، اما ذخیره‌سازی در فشارهای قابل قبول و دمای محیط هنوز یک چالش است [۲۹]. تاریخچه توسعه این ترکیبات در شکل ۲-۲ نشان داده شده است [۱۲]. ظرفیت‌های ذخیره‌سازی بر پایه انواع مختلفی از MOF ها و راهکارهای بهبود آن و همچنین مکانیزم‌های جذب هیدروژن این مواد در فصل سوم به تفصیل بیان خواهد شد.



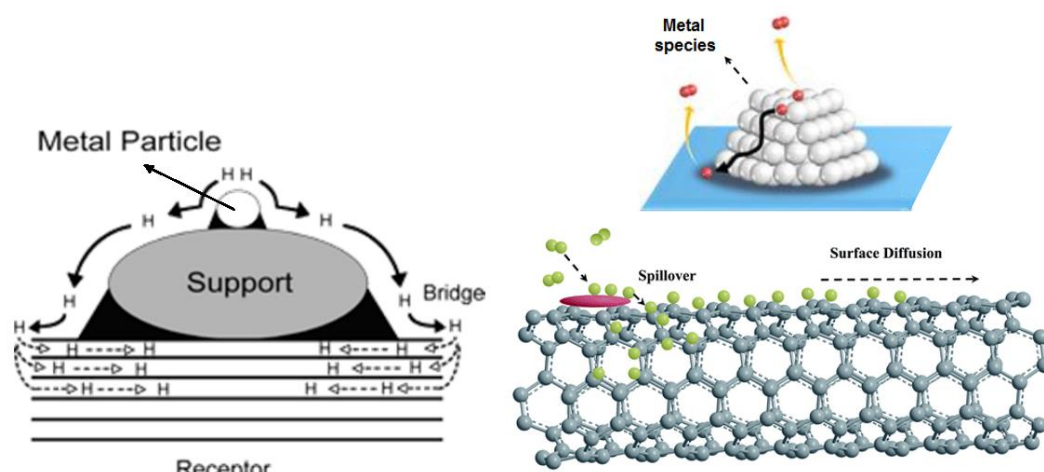
شکل ۲-۲- فرآیند توسعه MOF ها به عنوان مواد ذخیره‌ساز هیدروژن [۱۲].

¹ Cryogenic temperatures

۳-۲-۲- کربن و مواد کربنی

در میان طیف گسترده‌ای از مواد، سیستم‌های مبتنی بر کربن به دلیل وزن کم، سطح ویژه بالا و پایداری شیمیایی مورد توجه ویژه‌ای از تحقیقات قرار گرفته‌اند. داده‌های تجربی اولیه برای ذخیره‌سازی هیدروژن در نانو مواد کربنی در ابتدا امیدوارکننده بود، که نشان از ظرفیت بالای ذخیره‌سازی هیدروژن بیش از اهداف DOE بود [۳۱ و ۳۲]. بنابراین، هیدروژناسیون مواد مبتنی بر کربن از جمله؛ کربن فعال، گرافیت، نانولوله‌های کربنی و فوم‌های کربنی، علاقه فنی و علمی زیادی برای ذخیره‌سازی هیدروژن به دست آوردند. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، هیدروژن ذخیره‌شده به صورت مایع نیاز به مصرف انرژی زیادی برای مایع شدن در دمای ۲۰ کلوین دارد و همچنین از مشکل جوشیدن رنج می‌برد. در عین حال، مواد کربنی و همچنین MOF ها و سایر مواد نانو ساختار و متخلخل دارای سطح ویژه بالایی هستند و ظرفیت‌های ذخیره‌سازی امیدوارکننده‌ای از هیدروژن را در ۷۷ کلوین به نمایش گذاشته‌اند. با این حال، در حال حاضر، هیچ‌یک از مواد ذخیره‌ساز موجود قادر به مطابقت با معیارهای DOE (۵/۵ درصد وزنی و ۴۰ گرم بر لیتر به ترتیب برای ظرفیت ذخیره‌سازی جرمی و حجمی در شرایط عملیاتی محیطی (دمای محیط و فشارهای زیر ۲۰ بار)). برای وسایل نقلیه حمل‌ونقل شخصی در دماها و فشارهای متوسط نیست. ظرفیت جذب هیدروژن در دمای محیط در همه جاذب‌های شناخته‌شده زیر ۱ - ۰/۶ درصد وزنی در ۲۹۸ کلوین و ۱۰۰ اتمسفر هستند. این قضیه برای همه مواد جاذب از جمله MOF ها و مواد کربنی صدق می‌کند. ذخیره‌سازی هیدروژن از طریق فرآیند اسپیل‌اور^۱ به عنوان مکانیسمی برای افزایش دانسیته ذخیره‌سازی نانو ساختارهای بر پایه کربن و همچنین ساختارهای MOF پیشنهاد شده است (به عبارت دیگر از طریق نفوذ سطحی). این روش بر استفاده از یک کاتالیزور فلزی روی یک ماده پشتیبان (support) برای تجزیه هیدروژن مولکولی و نفوذ سطحی اتم‌های هیدروژن از طریق یک پل برای ذخیره‌سازی در یک گیرنده متکی است. بنابراین، فرآیند اسپیل‌اور هیدروژن شامل سه مرحله متوالی است. در مرحله اول، مولکول‌های H₂ پس از برهمکنش با کاتالیست‌های فلزی، به صورت شیمیایی جذب و تجزیه می‌شوند. پس از آن، اتم‌های H در سطوح کاتالیست‌ها به داخل زیرلایه در مجاورت ذرات کاتالیست مهاجرت می‌کنند. سرانجام، اتم‌های H در نزدیکی کاتالیست‌ها به صورت آزادانه به سایت‌های سطحی یا حجمی دور از موقعیت ذرات کاتالیست نفوذ می‌کنند (شکل ۲-۳).

¹ spillover

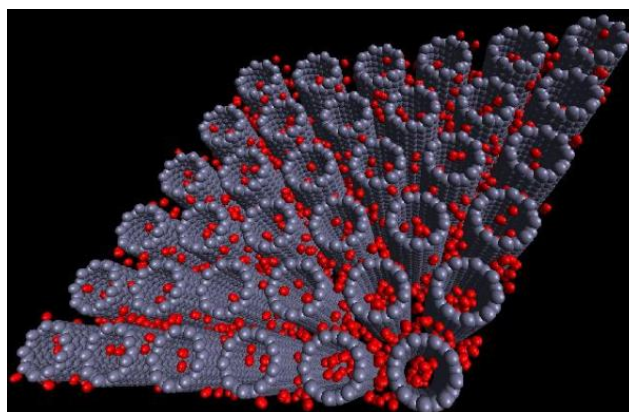


شکل ۲-۳- شماتیک فرآیند اسپیل‌اور هیدروژن در حضور کاتالیست فلزی [۳۳].

بنابراین، همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد، هیدروژن می‌تواند در مواد سبک کربنی با حفرات نانومتری با جذب فیزیکی ذخیره شود و برهم‌کنش بین H_2 و مواد میزبان فقط توسط نیروهای ضعیف واندروالسی انجام می‌گیرد و تنها امکان ذخیره‌سازی مقادیر کمی از H_2 در دمای اتاق وجود دارد. بنابراین، سطح ویژه بالا و اندازه حفرات مناسب، پارامترهای کلیدی برای دستیابی به ظرفیت‌های بالای ذخیره‌سازی هیدروژن است. ساختارهای کربنی با حفرات نانومتری این معیار را برآورده می‌کنند، که آن‌ها را از ابتدا در بین بهترین کاندیدها برای ذخیره‌سازی هیدروژن قرار می‌دهد.

۲-۳-۱-۲- نانو لوله‌های کربنی

به دلیل ساختار لوله‌ای توخالی منحصربه‌فرد، سطح ویژه بالا و ثبات شیمیایی و حرارتی مطلوب، نانولوله‌های کربنی (CNTs) به‌عنوان کاندیدایی امیدوارکننده برای جذب گاز در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۲-۴) [۳۴].



شکل ۲-۴- شماتیک جذب گاز هیدروژن (قرمز) در آرایه‌ای از نانولوله‌های کربنی (خاکستری) [۳۴].

نتایج تجربی مربوط به ذخیره‌سازی هیدروژن در نانو مواد کربنی به میزان زیادی پراکنده است. در سال ۱۹۹۷ گزارش شد که نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWCNTs) می‌توانند تا ۱۰ درصد وزنی هیدروژن را در دمای اتاق در فشار ۱ بار ذخیره کنند و پیش‌بینی شد که این مواد امکان تحقق معیارهای DOE برای سیستم‌های ذخیره‌سازی

عملیاتی هیدروژن را دارند [۳۵]. اندکی بعد، نتایج خوش‌بینانه دیگری (حدود ۱۴ درصد وزنی در دما و فشار محیط) از ذخیره‌سازی هیدروژن در CNT ها گزارش شد [۳۶ و ۳۷]. چند سال بعد، ظرفیت‌های بسیار کم ذخیره‌سازی هیدروژن در CNT ها گزارش شدند، به‌ویژه، آن‌هایی که به‌طور تجربی در دمای اتاق به دست آمدند که کمتر از ۰/۱ درصد وزنی در دمای اتاق و فشار ۳۵ بار گزارش شدند. کاربرد CNT ها در ذخیره‌سازی هیدروژن جای بحث دارد و گزارش‌ها ضدونقیض زیادی در این زمینه وجود دارد، قابلیت تولید مجدد ضعیف است، و مکانیسم ذخیره‌سازی هیدروژن در CNT ها نامشخص است. به‌طور خلاصه، بیان شد که ظرفیت قابل‌اطمینان ذخیره‌سازی هیدروژن در CNT ها کمتر از ۱/۷ درصد وزنی در دمای اتاق و تحت فشار حدود ۱۲ مگاپاسکال است، که این نشان می‌دهد CNT ها نمی‌توانند معیار تعیین شده توسط DOE برای سیستم‌های عملیاتی ذخیره‌سازی هیدروژن را تحقق بخشند [۲۷].

همه این نتایج نشان می‌دهد که CNT های خالص بهترین ماده برای بررسی جذب هیدروژن نیستند. با این حال، CNT ها می‌توانند به‌عنوان یک افزودنی مؤثر در برخی دیگر از مواد ذخیره‌کننده هیدروژن برای بهبود سینتیک آن‌ها عمل کنند. گزارش شده که ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در CNT ها می‌تواند با اثر دوپینگ (آلایش) افزایش یابد. به‌عنوان مثال، چن و همکاران افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) از ۰/۷ درصد وزنی به ۴/۴۷ درصد وزنی را پس از افزودن هیدروکسید پتاسیم (KOH) تحت فشار محیط گزارش دادند [۳۸].

فعل‌وانفعالات ضعیف بین MWCNTs و H_2 برای جذب کارآمد H_2 کافی نیست. ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 بر روی کامپوزیت‌های اکسید فلزی (کاتالیزور فلزی) / MWCNT بالاتر از MWCNTs تنها بود. ایجاد سایت‌های جاذب اضافی، عیوب سطحی و تقویت برهم‌کنش‌های زیرلایه با هیدروژن، فرایندهای اسپیل‌اور و ...، پس از آلایش با اکسیدهای فلزی، در بهبود ظرفیت جذب مؤثر است. چندین روش آماده‌سازی، از قبیل آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا، روش‌های سنتز احیایی و اسپاترینگ، برای رسوب مؤثر کاتالیزور فلزی روی سطح MWCNT ها به کار گرفته شده است. رسوب مناسب کاتالیزور فلزی روی سطوح MWCNT یک عامل اصلی است که اجازه می‌دهد تا مولکول-های H_2 بیشتری در معرض کاتالیزور فلزی برای مکانیسم اسپیل‌اور (جدایش، مهاجرت و نفوذ هیدروژن) قرار گیرد. رازر^۱ و همکاران [۳۹] سنتز سیستم کامپوزیتی Ti-MWCNT را برای جذب H_2 گزارش کرده‌اند. اثر اسپیل‌اور Ti، توان جذب H_2 از MWCNTs افزایش داده است. نویسندگان این کامپوزیت را با دو روش مختلف، یعنی آسیاب گلوله‌ای و اسپاترینگ تهیه کردند و میزان جذب H_2 را در کامپوزیت‌های تهیه شده از هر دو روش مقایسه کردند. میزان جذب H_2 در کامپوزیت‌های تهیه شده توسط آسیاب گلوله‌ای و اسپاترینگ در ۲۹۸ K و ۱۶ atm به ترتیب ۰/۴۳ درصد وزنی و ۲ درصد وزنی گزارش شد. افزایش جذب H_2 در کامپوزیت تهیه شده با روش اسپاترینگ احتمالاً به دلیل چینش و توزیع یکدست‌تر تیتانیم در سطح بیرونی MWCNT ها در این روش نسبت به روش آسیاب گلوله‌ای است. دانگ^۲ و همکاران [۴۰] بهبود قابلیت ذخیره‌سازی H_2 توسط سیستم Li_3N را گزارش دادند. ظرفیت بالای

¹ Rather² Dong

تئوری ذخیره‌سازی H_2 در Li_3N دارای محدودیت‌هایی مانند برگشت‌پذیری و سینتیک است که مانع از استفاده آن در کاربردهای عملی می‌شود. برای رفع این مشکل، دوپینگ با مواد کربنی، به‌ویژه نانولوله‌های کربنی، می‌تواند توانایی ذخیره‌سازی H_2 در Li_3N را بهبود بخشد. این عملکرد جذب بهبود یافته H_2 در Li_3N به تأثیر انتقال حرارت خوب و پراکندگی فراهم شده توسط CNTها نسبت داده شده است. سطح ویژه Li_3N نیز با افزایش میزان MWCNTs افزایش یافته است. کاهش منافذ بزرگ Li_3N خالص در پروسه‌ی هیدروژن زدایی در دمای بالا، دفع (وا جذب) بیشتر H_2 را دشوار می‌کند که با ورود MWCNT در ساختار Li_3N می‌توان آن را کاهش داد. دوپینگ با MWCNTs سبب افزایش اندازه منافذ و سطح ویژه سیستم Li_3N می‌شود. مطالعات نشان داد که جذب H_2 ، هنگامی که سطح MWCNTs به ۱۰ درصد مولی برسد، حداکثر مقدار است.

در مطالعه دیگر، ژیانگ^۱ و همکاران [۴۱] سنتز ترکیب کامپوزیتی از MOF-5 و MWCNTs را گزارش دادند. این گروه، کامپوزیت گزارش شده از MOF-5 و MWCNTs (MOFMC) را به یک ساختار کامپوزیتی درهم‌تنیده بسیار متخلخل اصلاح کردند (Int-MOFMC-meso). سطح ویژه ساختار Int-MOFMC-meso (۸۰۵ مترمربع بر گرم) از سطح MOF-MC گزارش شده (۲۹۰۰ مترمربع بر گرم) کمتر است، که این به دلیل طبیعت مزوپروس با ساختار درهم‌تنیده است. جذب بهبود یافته H_2 توسط Int-MOFMC-meso (۲/۰۲ درصد وزنی) نسبت به MOFMC (۱/۵۲ درصد وزنی) در دمای ۷۷ کلین و فشار ۱ بار، اهمیت ساختار درهم‌تنیده MOFها نسبت به ساختار غیر درهم‌تنیده و همچنین افزودن MWCNTs را نشان می‌دهد. ساختار مزوپروس Int-MOFMC-meso امکان جذب فیزیکی مؤثر H_2 از سایت‌های باز فلزی روی سطح ساختار بین کریستالی را فراهم می‌کند. به‌طور خلاصه، خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی منحصربه‌فرد MWCNTs به ذخیره‌سازی H_2 کمک می‌کند. برخی محدودیت‌ها مانند نیاز به دمای واجذب بالا برای هیدریدهای فلزی می‌تواند با ورود MWCNTs حل شوند. دوپینگ MWCNTs در ساختار MOFها سبب تغییر جهت‌گیری ساختاری می‌شود، که به میزان قابل توجهی جذب H_2 را افزایش می‌دهد. ورود اکسیدهای فلزی به ماتریس MWCNTs باعث افزایش قابلیت ذخیره‌سازی H_2 در MWCNTs می‌شود که به مکانیسم اسپیل‌اور توسط ذرات فلز دوپ شده مربوط است [۳۹].

۲-۲-۳-۲- گرافن

گرافن یک لایه تک اتمی از گرافیت است که از یک صفحه دوبعدی کربن با پیوند sp^2 تشکیل شده است. فراوانی، ساختار صفحه‌ای منحصربه‌فرد، وزن سبک، طبیعت متخلخل و سطح ویژه بالا باعث شده است که محققان از گرافن جهت ذخیره‌سازی انرژی استفاده کنند. خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی غیرمعمول که توسط گروه‌های عاملی سطحی در لایه‌های اکسید گرافن (ورقه گرافن اکسید شده) ایجاد می‌شود، آن را به یک جاذب حالت جامد امیدبخش برای ذخیره‌سازی H_2 تبدیل می‌کند. ادغام نانو ذرات فلزی در ورق‌های اکسید گرافن باعث افزایش توانایی ذخیره‌سازی H_2 در دمای اتاق از طریق مکانیسم اسپیل‌اور هیدروژن می‌شود. سنتز انواع مختلف مواد پایه گرافن و

¹ Jiang

اصلاحات سطحی آن‌ها باعث افزایش تمایل جذب H_2 بسترهای گرافنی می‌شود. تحقیقات مختلفی وجود دارد که حکایت از نقش بسزای بسترهای حاوی گرافن در ذخیره‌سازی H_2 دارند.

ژانگ^۱ و همکاران [۴۲] ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در $LiBH_4$ را از طریق ادغام با یک ماده سه‌بعدی متخلخل تحت عنوان فلوئور جانشینی در گرافن^۲ (FG) افزایش دادند. کامپوزیت $LiBH_4$ -FG، توانایی جذب/دفع H_2 را در مقایسه با $LiBH_4$ بهبود بخشید (کاهش دمای آزادسازی هیدروژن از ۳۲۴ سانتی‌گراد به ۲۰۴ سانتی‌گراد). خواص ویژه گرافن و توانایی F در اشغال موقعیت H در $LiBH_4$ ترمودینامیک تبادل H_2 در $LiBH_4$ را تغییر می‌دهد. در این تحقیق، FG آماده‌شده به روش هیدروترمال از طریق آسیاب گلوله‌ای به $LiBH_4$ اضافه شد، که منجر به توزیع یکدست واکنش‌دهنده‌ها و تماس سفت‌وسخت آن‌ها با یکدیگر شد. آزادسازی H_2 از $LiBH_4$ -FG در دمای ۲۰۴ سانتی‌گراد آغاز شد، که ۱۲۰ سانتی‌گراد پایین‌تر و ۲/۵۷ مرتبه سریع‌تر از $LiBH_4$ خالص است. ورود FG در ترکیب $LiBH_4$ سبب ایجاد سایت‌های واکنشی شده و تفکیک و ترکیب مجدد مولکول‌های H_2 را بر روی سطح تسهیل می‌کند. کلچیکوف^۳ و همکاران [۴۳] ظرفیت نگهداری H_2 توسط مواد مرتبط با گرافن را مورد بررسی قرار دادند. مزایای نانو ساختارهای کربنی، به‌ویژه مواد گرافنی، در ذخیره‌سازی H_2 به دلیل پایداری، سطح ویژه بالا و تولید در مقیاس زیاد است. محدودیت‌های چنین موادی برای جذب کم H_2 در شرایط محیطی، کاربردهای عملیاتی آن‌ها را کاهش می‌دهد. در این تحقیق، نویسندگان پودرهای مختلف گرافنی را که از لایه‌برداری حرارتی و فعال شدن اکسید گرافیت تهیه شده‌اند، مورد بررسی قرار دادند. تمایز گسترده‌ای در سطح ویژه پودرهای گرافن تهیه شده از لایه‌برداری حرارتی اکسید گرافیت تهیه شده با روش بردی و هامر^۴ و فعال‌سازی اکسید گرافیت احیا شده با KOH وجود دارد. این مطالعه نشان داد که مواد بالک پایه گرافنی ظرفیت بالایی در ذخیره‌سازی H_2 در ۷۷ کلوین و ۲۹۳ کلوین نسبت به سایر مواد کربنی مانند نانولوله‌های کربنی، کربن فعال و غیره از خود نشان نمی‌دهند.

در مطالعه دیگر وی^۵ و مائو [۴۴] اکسید گرافن احیا شده^۶ را با سه فلز متفاوت آلایش کردند و ظرفیت جذب H_2 را در دمای اتاق (۲۹۳ کلوین) توسط این مواد مورد ارزیابی قرار دادند. برای ایجاد مکانیسم اسپیل‌اور، نویسندگان اکسید گرافن احیا شده (rGO) را با فلزات انتقالی (نیکل، پالادیم و نقره) آلایش کردند. نانو ساختارهای هیبریدی تهیه شده به‌صورت Ni-rGO، Ni-Pd-rGO و Ni-Ag-Pd-rGO به ترتیب ظرفیتی معادل ۰/۰۰۷، ۰/۱۳ و ۰/۵۵ درصد وزنی برای ذخیره‌سازی H_2 در ۲۹۵ کلوین و فشار ۸۰۰ میلی‌متر جیوه به نمایش گذاشتند. به دلیل اثر اسپیل‌اور ویژه اتم‌های Pd، نمونه‌های Ni-Pd-rGO و Ni-Ag-Pd-rGO ظرفیت جذب هیدروژن بالایی را نشان دادند. بااینکه نمونه Ni-Pd-rGO ظرفیت جذب بالاتری را نشان داد، روند واجذب در نمونه Ni-Ag-Pd-rGO بهتر

¹ Zhang

² Fluorine-substituted graphene

³ Klechikov

⁴ Brodie and Hummer methods for the synthesis of graphite oxide

⁵ Wei

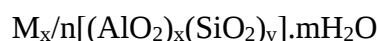
⁶ Reduced graphene oxide

انجام می گیرد. دلیل این امر، بزرگ تر بودن اندازه نانو ذرات Ni-Ag-Pd در کامپوزیت Ni-Ag-Pd-rGO در مقایسه با سایر نمونه های هیبریدی است. فضا و تماس بین rGO و ذرات Ni-Ag-Pd باعث می شود تا فرآیند جذب و جاذب مولکول های H₂ به ساده ترین شکل ممکن صورت پذیرد.

به طور خلاصه، استفاده از گرافن در ذخیره سازی H₂ به دلیل سبک بودن، فراوانی زیاد، ساختار مسطح منحصربه فرد، سطح ویژه بالا و طبیعت متخلخل دارای مزیت است. سیستم های نانو کامپوزیتی بسیاری بر پایه اکسید گرافن، به دلیل ظرفیت جذب آن در H₂ مورد آزمایش قرار گرفته است. گزارش ها بسیاری مبنی بر بهبود ظرفیت ذخیره سازی H₂ در دمای اتاق از ترکیبات اکسید گرافن تزئین شده با فلزات منتشر شده است. در بعضی موارد، به منظور افزایش قابلیت جذب H₂، اکسید گرافن توسط گروه های مختلف سطحی عامل دار می شود. کامپوزیت های اکسید گرافن و MOF با سایت های جانشین Pt/Pd جذب H₂ را افزایش می دهند چراکه این کامپوزیت ها امکان فرآیند اسپیل اور را تسهیل می کنند.

۲-۲-۴- زئولیت ها

زئولیت ها گروهی از ترکیبات کریستالی آلومینوسیلیکاتی میکرو متخلخل با منشأ طبیعی و مصنوعی هستند که به صورت ساختاری با منافذ و کانال های با ابعاد مولکولی تعریف می شوند. این ترکیبات به علت داشتن خلل و فرج های بسیار ریز به غربال های مولکولی^۱ معروف هستند و به صورت خیلی حساس و انتخابی در جداسازی به کار می روند. برخی از زئولیت ها در طبیعت نیز یافت می شوند. زئولیت ها اولین بار در سال ۱۷۵۶ میلادی توسط معدن شناس سوئدی، بارون آکسل کروئشتد، توصیف شدند. نام آن ها از کلمه یونانی "zeo" و کلمه "lithos" به معنی جوشاندن و سنگ گرفته شده است. دانسیته آن ها در حدود ۳ - ۵/۰ گرم بر سانتی مترمکعب است. از دیگر خواص زئولیت ها می توان به جاذب بودن آن ها اشاره کرد که به خاطر سطح ویژه بالای آن ها (۵۰۰-۱۰۰۰ مترمربع بر گرم) و همچنین ساختار ویژه حفره های موجود در آن ها (۳-۱۱ آنگستروم) می باشد. مقاومت گرمایی زئولیت ها بستگی مستقیم به نوع کاتیون های موجود در آن، نسبت SiO₂ به Al₂O₃ و چگونگی ساختار آن ها دارد. ساده ترین نوع زئولیت سنتزی، نوع A است که نسبت SiO₂ به Al₂O₃ در آن یک است. فرمول کلی ترکیبات زئولیت را می توان به صورت زیر ارائه داد [۴۵]:



در اینجا، ساختارهای با بار منفی از فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی به طور کلی با کاتیون های M با ظرفیت n بالانس می شوند، اما می توانند تغییر کنند. زئولیت ها به دلیل داشتن سطح ویژه بالا می توانند مقادیر قابل توجهی هیدروژن را در خود ذخیره کنند. علاوه بر این، این ترکیبات به طور گسترده ای در صنایع پتروشیمی و نرم سازی آب به عنوان مبدل های یونی به کار می روند. می توان زئولیت هایی با بیش از ۱۵۰ نوع مختلف از ساختار چهارضلعی Si(Al)O₄ با اجزای مختلف تولید کرد.

¹ molecular sieve

فصل ۳-

چارچوب‌های فلزی-آلی و تعیین بهترین گزینه و روش ساخت جهت دستیابی به محصول نهایی

۳-۱- مقدمه

همان طور که در بخش ۲-۲-۲ بیان شد، چارچوب های فلزی-آلی ترکیباتی بلوری با چگالی پایین هستند که از دو واحد یون یا خوشه فلزی به عنوان گره و لیگاندهای آل-آلی به عنوان اتصال دهنده تشکیل می شوند. ساختار نهایی و خواص چارچوب های فلزی-آلی به شدت به دو پارامتر مواد اولیه و فرآیند سنتز وابسته است. مواد اولیه تأثیرگذار در خواص این چارچوب ها عبارتند از: یون ها یا خوشه های فلزی و اتصال دهنده های آل-آلی (که واحدهای سازنده ثانویه هم نامیده می شوند). سنتز چارچوب های فلزی-آلی معمولاً در محدوده دمایی ۲۲۰-۲۵۰ درجه سانتی گراد، فشار بین صفر تا ۲۰ اتمسفر و PH در محدوده ۱-۱۰ انجام می گیرد. روش های متداول سنتز چارچوب های فلزی-آلی عبارتند از روش های سولوترمال^۱ و هیدروترمال^۲. حفره های تشکیل شده در این دسته از مواد نانو متخلخل، دارای توزیع اندازه و شکل مشخصی بوده و از این لحاظ، تفاوت هایی با سایر مواد متخلخل دارند. بنابراین، امکان تقسیم بندی چارچوب های فلزی-آلی برحسب اندازه حفرات وجود دارد؛ مواد ماکرو متخلخل با قطر بیش از ۵۰ نانومتر، مواد مزو متخلخل با قطر ۲-۵۰ نانومتر، مواد میکرو متخلخل با قطر کمتر از ۲ نانومتر. بیشتر چارچوب های فلزی-آلی دارای حفرات نانومتری بوده و در دسته مواد ماکرو و مزو متخلخل قرار می گیرند. MOF ها دسته جدیدی از مواد نانو متخلخل به شمار می روند که به دلیل دارا بودن حفرات با اندازه بزرگ، سطح ویژه زیاد، جذب انتخاب پذیر مولکول های کوچک و پاسخ های (response) نوری یا مغناطیسی در حضور مولکول های مهمان به طور گسترده ای در ذخیره و جداسازی گازها مورد استفاده قرار می گیرند [۲۹].

۳-۲- استفاده از چارچوب های فلزی-آلی برای ذخیره سازی هیدروژن

خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه فرد چارچوب های فلزی-آلی باعث استفاده از آن ها برای ذخیره هیدروژن شده است. امروزه، امکان سنتز برخی از چارچوب های فلزی-آلی در مقیاس صنعتی (در حد کیلو گرم) وجود دارد. بنابه دلایل زیر، چارچوب های فلزی-آلی متخلخل موادی مناسب برای ذخیره سازی و جداسازی گازها به شمار می روند [۴۶]:

- سطح ویژه بالا (تا حدود ۶۰۰۰ مترمربع بر گرم)؛ سطح ویژه بالا باعث افزایش میزان جذب مولکول های مهمان می شود.
- ساختار کریستالی این چارچوب ها؛ این ویژگی چارچوب های فلزی-آلی، امکان پیش بینی مکان های پیوندی مولکول های مهمان را فراهم می کند.
- امکان بهینه سازی خواص فیزیکی و شیمیایی با تغییر در نوع لیگاندهای آل-آلی و روش سنتز.
- اثر متراکم کنندگی فوق العاده حفرات موجود در چارچوب های فلزی-آلی، روی گاز هیدروژن.

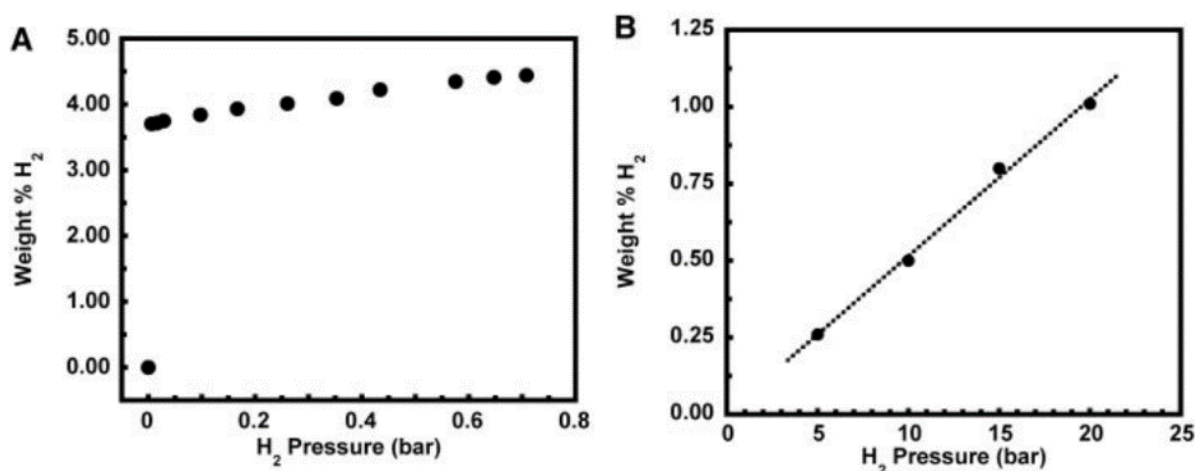
¹ Solvothermal² Hydrothermal

• سینتیک سریع جذب و واجذب چارچوب‌های فلز-آلی، باعث ایجاد بازدهی بالا در جذب و جداسازی گازها توسط این چارچوب‌ها می‌شود.

عوامل مهم در فرآیند جداسازی مولکول‌های مهمان در چارچوب‌های فلز-آلی عبارت‌اند از: ۱- دمای جذب، ۲- فشار جذب، ۳- اندازه، شکل و انعطاف‌پذیری حفرات موجود در چارچوب، ۴- نیروهای واندروالسی و ابعاد مولکول‌های مهمان، ۵- انرژی پتانسیل دیواره‌های حفره‌ها یا کانال‌ها، ۶- اتصال ضعیف بین مولکول‌های مهمان و چارچوب میزبان مانند پیوندهای هیدروژنی [۴۷].

ثبات حرارتی بالا و کریستالینیتی MOF ها با برهمکنش‌های $\pi-\pi$ و واندروالسی قوی، باعث تقویت جذب مولکول‌های مهمان می‌شود. در بعضی موارد، ترکیب نانو موادهای Pt یا Pd باعث افزایش جذب H_2 از طریق مکانیسم اسپیل‌اور می‌شود. بیشتر MOF ها جذب خوبی در دمای ۷۷ کلوین نشان داده‌اند، اما با رسیدن دما به دمای اتاق، ظرفیت جذب آن‌ها کاهش می‌یابد. تغییرات در ساختار از طریق ورود لیگاندهای ثانویه یا مواد خارجی می‌تواند به افزایش جذب H_2 کمک کند [۲۴].

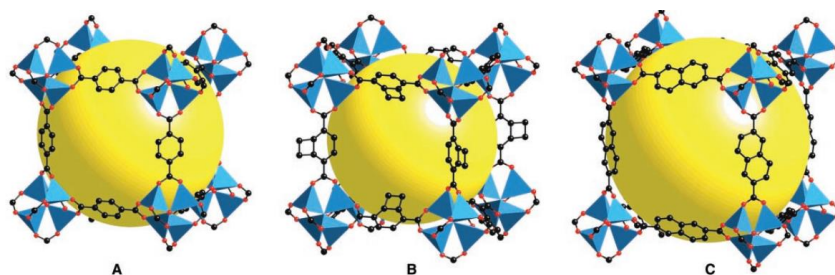
اولین گزارش در رابطه با ذخیره‌سازی هیدروژن توسط چارچوب‌های فلزی-آلی مربوط به استفاده از ترکیب-MOF $(Zn_4O(BDC)_3)$ 5 (BDC = 1,4-benzenedicarboxylic acid) با یک ساختار مکعبی متخلخل سه‌بعدی بسط یافته در سال ۲۰۰۳ است [۴۸]. این ساختار قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن به میزان ۴/۵ درصد وزنی در ۷۸ کلوین و ۱ درصد وزنی در دمای اتاق و فشار ۲۰ بار را داراست (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱- نمودار جذب هم‌دمای هیدروژن در ساختار MOF-5 در دماهای (A) ۷۸ کلوین و (B) ۲۹۸ کلوین [۴۸]. واکنش شیمیایی تشکیل MOF-5 به صورت زیر است:



آن‌ها همچنین با تغییر لیگاندهای آلی، قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن توسط ساختارهای ایزورتیکولار-IRMOF-8 و 6 را مورد بررسی قرار دادند (شکل ۳-۲) و گزارش دادند که میزان جذب هیدروژن در این ساختارها در دمای اتاق و فشار ۱۰ بار به ترتیب برابر ۱/۰۹ درصد وزنی و ۲/۳۸ درصد وزنی است که بیش از دو برابر مقادیر به‌دست‌آمده برای MOF-5 (۰/۵ درصد وزنی در دمای اتاق و فشار ۱۰ بار) است [۴۸].

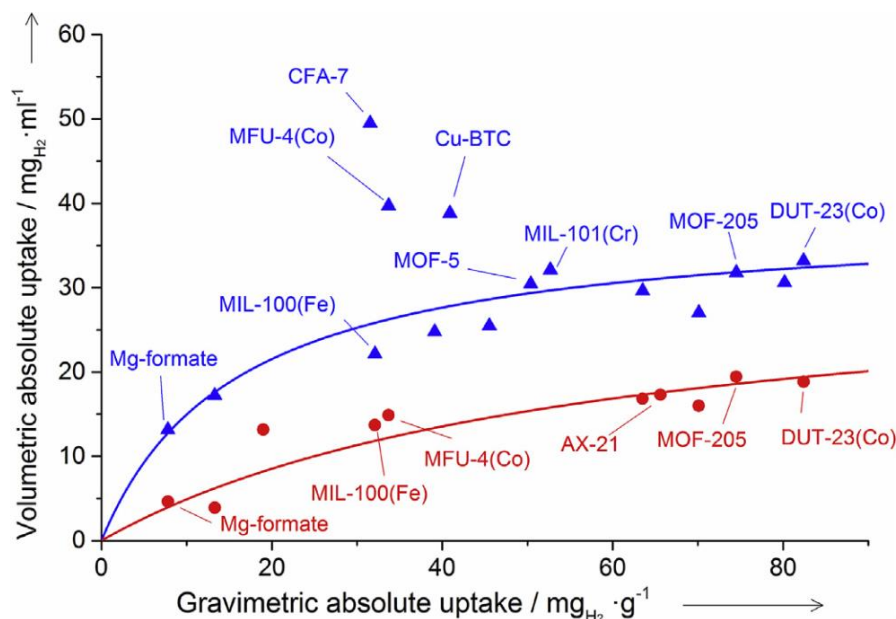


شکل ۳-۲- ساختار کریستالی MOF-5 (A)، IRMOF-6 (B) و IRMOF-8 (C) [۴۸].

ظرفیت این ساختارها برای جذب هیدروژن در دمای اتاق قابل مقایسه با بالاترین ظرفیت به‌دست‌آمده برای نانولوله‌های کربنی در دماهای کرایوژنیک (فوق سرد) است. گرچه ظرفیت این مواد بسیار وابسته به شرایط آماده‌سازی است. در ادامه، نتایج بیشتری در مورد MOF های مختلف منتشر شد که نشانگر جذب زیاد H_2 در ۷۷ کلین و فشارهای بالاتر بود، که ناشی از حجم زیاد حفرات و سطح ویژه بالای این چارچوب‌های جدید است [۲۸]. مزیت دیگر این مواد وجود ساختار با حفرات باز است که باعث می‌شود سینتیک جذب و دفع هیدروژن بسیار سریع و بسیار برگشت‌پذیر باشد زیرا هیچ تغییر ساختاری در چارچوب ایجاد نمی‌شود [۴۹]. اعتبار قانون Chahine، که در ابتدا برای کربن‌ها پیشنهاد شده بود، برای MOF ها نیز نشان داده شد. علی‌رغم عناصر مختلف موجود در ساختمان MOF ها، این نتیجه منطقی است زیرا در فشارهای بالاتر از ۲۰ بار تمام سایت‌های جذب اشغال خواهند شد. این نتیجه سپس رقابتی را برای سنتز MOF های جدید با سطح ویژه بالاتر آغاز کرد [۲۸].

طی سال‌های بعد، بسیاری از مطالعات ارتباط بین جذب H_2 و ساختار و ترکیب MOF های مختلف را بررسی کردند. یکی از این تحقیقات شامل بررسی ارتباط گرمای جذب با اندازه حفرات است، که اثر همپوشانی نیروهای واندروالسی والس اتم‌های چارچوب همسایه را نشان می‌دهد [۵۰]. نمونه دیگر شامل بررسی تأثیر سایت‌های باز فلزی است که سبب افزایش قدرت جذب هیدروژن به دلیل پلاریزاسیون (قطبش) مولکول‌های H_2 می‌شود. گرمای جذب بالایی برای هیدروژن در این سایت‌ها مشاهده شده است. راهکار مشابه دیگر شامل تغییر اتصال‌دهنده‌های آلی در MOF ها بعد از سنتز است یعنی عامل دار کردن به‌منظور تغییر اندازه حفرات یا دیافراگم، یا تقویت برهمکنش با مولکول‌های H_2 [۵۱، ۵۲]. دانسیته جرمی جذب H_2 در ۷۷ کلین و فشارهای بالاتر از ۲۰ بار برای تمام مواد متخلخل، با سطح ویژه در ارتباط است که نشان می‌دهد سطح ویژه برای دستیابی به ظرفیت‌های جرمی بالای جذب H_2 ضروری است. مشکل این است که مواد متخلخل با سطوح بالا چگالی کمی دارند و بنابراین ظرفیت‌های ذخیره‌سازی حجمی متوسطی دارند. برای مواد کریستالی، مانند MOF، جذب جرمی H_2 به‌راحتی با استفاده از چگالی تک کریستال به‌دست‌آمده توسط آنالیز افتراق اشعه X (XRD) به جذب حجمی تبدیل می‌شود. برای نتایج آزمایشگاهی، یک مدل پدیدار شناختی برای جذب مطلق حجمی به‌عنوان تابعی از جذب مطلق جرمی ایجاد شده است [۵۳].

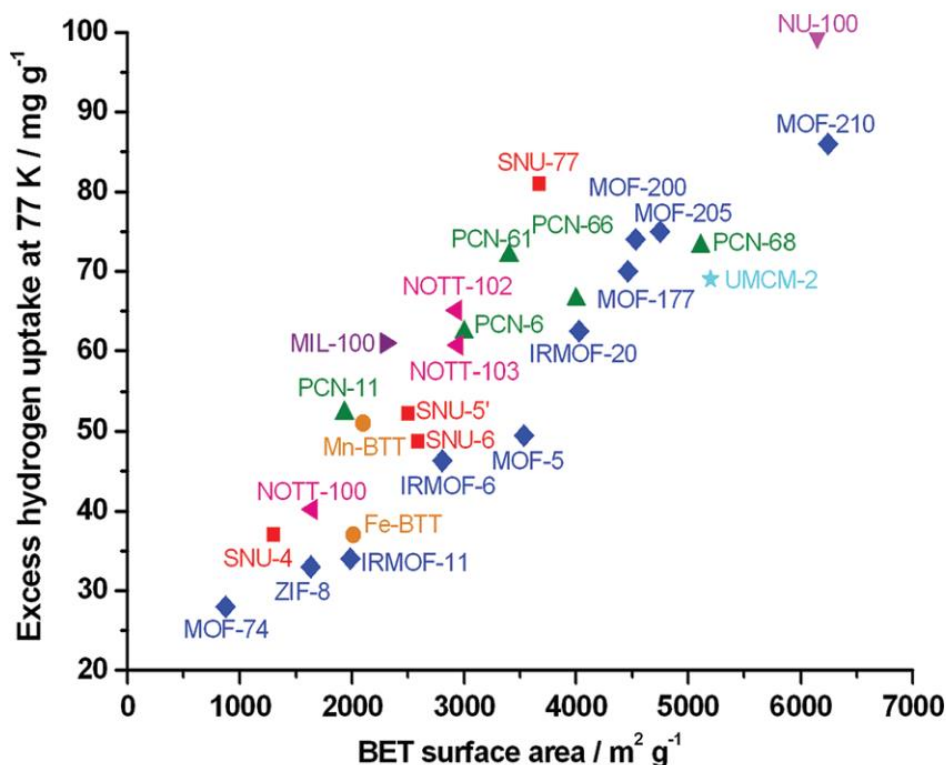
برای مطالعات تئوری، از طریق غربالگری محاسباتی، ارتباط مشابهی با استفاده از بیش از ۵۰۰۰ ساختار MOF به دست آمد [۵۴]. شکل ۳-۳ میزان جذب مطلق حجمی برای طیف وسیعی از MOF ها را در مقابل جذب جرمی نشان می‌دهد. خطوط جامد مدل پدیدار شناختی توسعه‌یافته توسط بالدراس و همکاران را نشان می‌دهد [۵۳].



شکل ۳-۳. میزان جذب مطلق حجمی در مقابل جذب جرمی برای طیف وسیعی از MOF ها در دمای ۷۷ کلوین و فشار ۲-۲/۵ مگاپاسکال. جذب حجمی با استفاده از دانسیته کلی (قرمز) و دانسیته تک کریستال (آبی) محاسبه شد [۵۳].

محاسبات و نتایج تجربی نشان داده است که یک رابطه خطی کیفی بین سطح ویژه و ظرفیت‌های ذخیره‌سازی H_2 در ۷۷ کلوین وجود دارد. در شکل ۳-۴، ظرفیت جذب H_2 برای MOF های مختلف در فشارهای بالا برحسب سطح ویژه ارائه شده است [۵۵]. به‌طور کلی، حجم حفرات متناسب با سطح ویژه است. بنابراین، به‌منظور افزایش ظرفیت جذب H_2 ، باید سطح ویژه و حجم حفرات در MOF افزایش یابد.

اگرچه MOF ها خود دارای ظرفیت جذب هیدروژن بالایی هستند، اما هنوز از اهداف نهایی فاصله دارند. بنابراین، روش‌ها و تکنیک‌های مختلفی برای بهبود ظرفیت‌های ذخیره‌سازی آن‌ها پیشنهاد شده است. اندازه حفرات کوچک و معرفی (افزودن) مراکز فلزی با کوردیناسیون اشباع‌نشده (برای اتصال با H_2) دو ویژگی مورد نیاز برای ذخیره‌سازی H_2 هستند. سایر راهبردهای اتخاذ شده برای بهبود ظرفیت‌های ذخیره‌سازی عبارت‌اند از: (۱) فرایندهای پس از سنتز؛ این کار با استفاده از زنجیره سازی، دوپینگ یا آغشته سازی کاتیونی انجام می‌شود. (۲) تنوع در ویژگی‌های شکل و مورفولوژی حفرات (برای ایجاد حفراتی با اندازه نزدیک به قطر جنبشی مولکول‌های H_2 به‌منظور بهبود اتصال هیدروژن به چارچوب. (۳) استفاده از کریستال‌های مختلط از MOF های شناخته شده و سنتز شده در حلال‌های مختلف [۲۴].



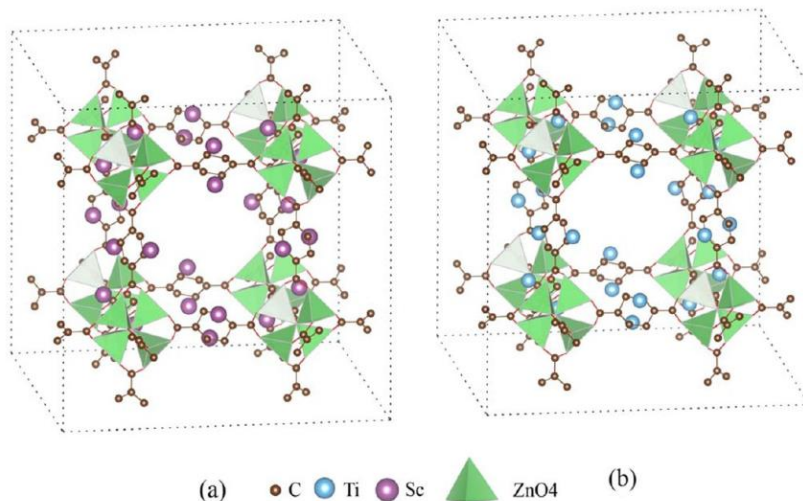
شکل ۳-۴- ظرفیت جذب فشار بالای H_2 در ۷۷ کلوین بر حسب سطح ویژه BET برای برخی MOF های بسیار متخلخل [۵۵].

ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 با افزایش دما به شدت کاهش می‌یابد و هنوز هیچ‌یک از ترکیبات MOF اهداف DOE را در دمای اتاق برآورده نمی‌کنند. به‌طور کلی، جذب هیدروژن بسیار کمی (کمتر از ۱ درصد وزنی) برای طیف گسترده‌ای از MOF ها در دمای اتاق و فشارهای زیر ۲۰ بار گزارش شده است [۵۶]. مطالعات تئوری نشان داده است که به‌منظور حفظ ظرفیت بالای ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای اتاق، گرمای ایزواستریک جذب هیدروژن^۱ در حدود ۱۵-۲۵ کیلوژول بر مول از ماده مورد نیاز است [۵۷]. انرژی‌های پیوند H_2 در این محدوده، برگشت‌پذیری و سینتیک سریع جذب/دفع را تضمین می‌کنند. از این‌رو یک چالش مهم تنظیم انرژی پیوند H_2 و همچنین افزایش جذب آن توسط MOF ها است تا استفاده از آن‌ها برای کاربردهای عملیاتی را ممکن سازد. از آنجایی که نیروهای واندروالسی، که مسئول جذب فیزیکی هیدروژن هستند، در دمای اتاق ضعیف‌اند، لذا ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن نیز در این دما کم است. بدین منظور، ایجاد برهمکنش‌هایی غیر از واندروالس در ساختار MOF ها ضروری است. مطالعات تجربی و محاسباتی نشان داده است که مراکز فلزی اشباع‌نشده از نظر کوردیناسیونی (سایت فلزی باز، سایت فلزی در معرض یا سایت فلزی قابل‌دسترس) باعث افزایش گرمای ایزواستریک جذب H_2 در یک MOF می‌شوند، چراکه مولکول‌های H_2 می‌توانند به‌طور مستقیم با این سایت‌ها برهمکنش کنند. یکی از استراتژی‌هایی که به‌طور گسترده پذیرفته شده است، معرفی گونه‌های باردار در MOF ها برای دستیابی به انرژی پیوند مطلوب H_2 است. مطالعات تئوری بسیاری

¹ isosteric heat of hydrogen adsorption

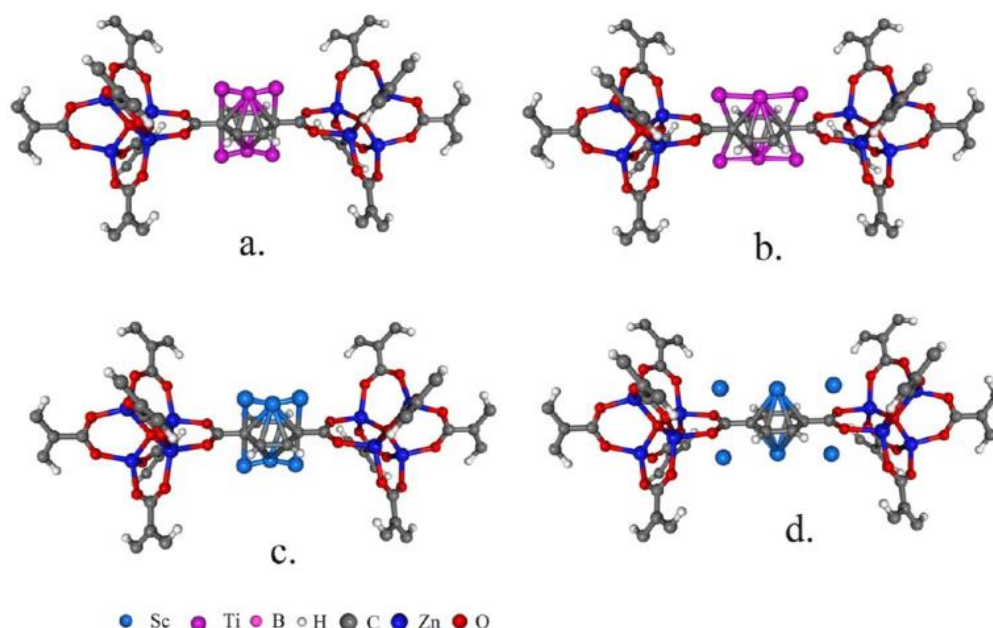
بر تعامل مولکول‌های H_2 با یون‌های فلزی متمرکز شده‌اند. سیستم‌های مبتنی بر ساختارهای MOF آراسته‌شده با فلزات واسطه انرژی پیوند امیدوارکننده‌ای را برای ذخیره‌سازی هیدروژن از خود نشان می‌دهند اما خوشه‌ای شدن این فلزات یکی از مشکلات موجود در این سیستم‌ها است [۵۵].

دیکسیت^۱ و همکاران [۵۸] در یک مطالعه محاسباتی با استفاده از تئوری تابعی چگالی (DFT) تأثیر آرایش فلزات واسطه سبک ($M = Ti, Sc$) بر خصوصیات ذخیره‌سازی هیدروژن در MOF-5 و تمایل خوشه‌بندی این فلزات را مورد بررسی قرار داده‌اند (شکل ۳-۵). مشخص شده که فلزات واسطه ترجیح می‌دهند در ساختار به یکدیگر بپیوندند و تشکیل خوشه‌های کوچک دهند. این خوشه‌بندی باعث کاهش انرژی پیوند آن‌ها و همچنین کاهش ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 می‌شود. در این تحقیق، به‌منظور بررسی خوشه‌ای شدن فلزات واسطه در ساختار MOF-5، ابتدا سه اتم فلزی در فاصله پیوندی (M-M) نزدیک (0.151 نانومتر) از یکدیگر در هر سمت حلقه بنزنی در نظر گرفته شد (شش اتم به ازای هر سلول واحد). بعد از ریلکسیشن، مشخص شد که اتم‌های Sc با فاصله 0.31 نانومتر و اتم‌های Ti با فاصله نسبتاً نزدیک 0.21 نانومتر از یکدیگر قرار گرفتند که نشان می‌دهد اتم‌های Sc در ساختار MOF-5 تشکیل خوشه نمی‌دهند اما اتم‌های Ti تمایل به خوشه‌ای شدن دارند (شکل ۳-۶). نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که ساختار MOF-5 تزئین شده با پتانسیل بالایی برای ذخیره‌سازی هیدروژن دارد و از مشکل خوشه‌بندی رنج نمی‌برد. MOF-5 تزئین شده با Sc، ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن معادل $5/81$ درصد وزنی (در فشار و دمای محیطی) و انرژی پیوند در محدوده $20-40$ کیلوژول بر مول را از خود نشان داد که کارایی این ماده جهت ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای اتاق را تضمین می‌کند.



شکل ۳-۵- شماتیکی از هندسه بهینه شده ساختار MOF-5 زمانی که توسط (a) اتم‌های Sc و (b) اتم‌های Ti تزئین شده باشد (غلظت بهینه در این حالت 24 اتم به ازای هر سلول است) [۵۸].

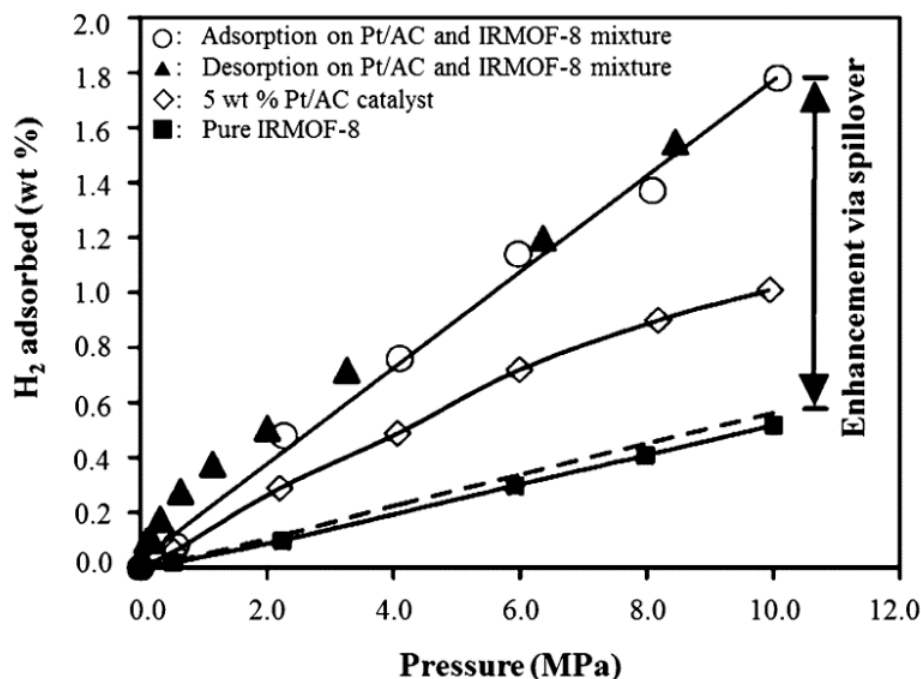
¹ Dixit



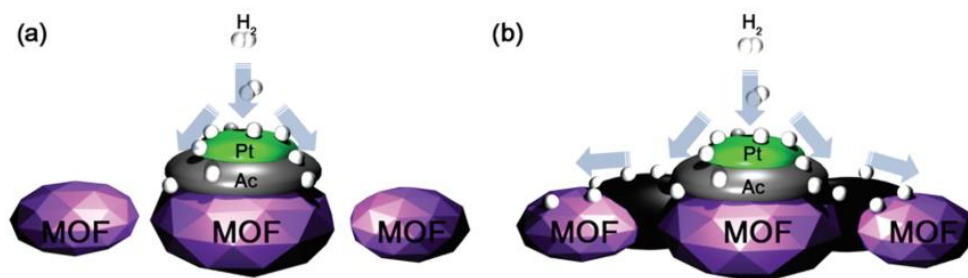
شکل ۳-۶- شماتیک نحوه قرارگیری اتم‌های Sc و اتم‌های Ti بر روی لیگاند آلی (حلقه بنزنی) در ساختار MOF-5 در شروع و بعد از ریلکس شدن [۵۸].

لی^۱ و همکاران نشان دادند [۵۹] که ظرفیت جذب هیدروژن در IRMOF-8، با دوپینگ کاتالیزور AC/Pt (کربن فعال) تا حد زیادی افزایش می‌یابد (شکل ۳-۷). برای فرآیند اسپیل‌اور، کربن فعال گیرنده اصلی هیدروژن و MOF گیرنده ثانویه می‌باشد. مولکول‌های هیدروژن به سرعت روی کاتالیزور پلاتین جذب شده و به اتم‌های هیدروژن تفکیک می‌شوند. سپس اتم‌های هیدروژن به سمت کربن فعال و در ادامه به سطح MOF نفوذ می‌کنند (شکل ۳-۸). میزان جذب H₂ توسط IRMOF-8 خالص حدود ۰/۵ درصد وزنی در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۱۰۰ بار بود. در ترکیب IRMOF-8 و Pt/AC (با نسبت وزنی ۹:۱)، میزان جذب هیدروژن در شرایط مشابه به ۱/۸ درصد وزنی افزایش یافت. علاوه بر این، اگر IRMOF-8 و Pt/AC با پل‌های کربنی بیشتری به هم متصل شوند، جذب هیدروژن می‌تواند در ۲۹۸ کلوین و فشار ۱۰۰ بار به ۴ درصد وزنی برسد، که بالاترین میزان آزمایشگاهی گزارش شده برای جذب هیدروژن توسط MOF ها در دمای محیط است. گرمای ایزوستریک جذب هیدروژن حدود ۲۰-۲۳ کیلوژول بر مول گزارش شده است، که نشان می‌دهد اتم‌های هیدروژن توانایی اتصال بسیار قوی‌تری هم با خوشه‌های فلزی معدنی و هم با اتصال‌دهنده‌های آلی در مقایسه با هیدروژن مولکولی دارند. نتایج مشابهی با استفاده از ترکیب کاتالیزور Pt/AC با سایر MOF ها، از جمله MOF-5، MOF-177، COF-1، HKUST-1 و MIL-101 گزارش شده است [۶۰].

^۱ Li



شکل ۳-۷- جذب هیدروژن توسط ترکیبات IRMOF-8 با درصدهای مختلف از [Pt/AC].



شکل ۳-۸- فرآیند اسپیل اور اولیه و ثانویه اتم‌های هیدروژن بر روی ترکیب (a) Pt/AC-IRMOF-8 در عدم و (b) در حضور پل‌های کربنی [۵۹].

یکی دیگر از روش‌های بهبود ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 ، افزودن زنجیره‌های اتر تاجی (crown ethers) در حفرات MOF ها است. اترهای تاجی ترکیبات شیمیایی حلقوی هستند که از حلقه‌ای تشکیل شده‌اند که شامل چندین گروه اتر است. ورود اترهای تاجی در حفرات MOF ها به دو صورت مفید است: (۱) سبب ایجاد یک میدان الکترواستاتیک شده که منجر به تقویت انرژی پیوند مولکول‌های H_2 می‌شود. (۲) اشباع کاتیون‌ها در MOF ها (از طریق اترهای تاجی وارد شده در ساختار) که باعث افزایش خاصیت ذخیره‌سازی گاز در MOF می‌شود. بدین منظور، مطالعه‌ای به‌منظور درک نقش اتر تاجی آغشته به یون فلزی در ساختار MOF برای افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن با استفاده از تئوری تابعی چگالی (DFT) توسط بودا^۱ و همکاران [۶۱] انجام شده است. این تحقیق، به بررسی ساختار و انرژی کمپلکس‌های H_2 با اترهای تاجی (dibenzo-18-crown-6 و dibenzo-12-crown-4) و اترهای تاجی آغشته به یون‌های فلزی قلیایی می‌پردازد. نشان داده شد که انرژی پیوند H_2 با اترهای تاجی تنها، مقداری مثبت

¹ Boda

است و در نتیجه برای جذب مناسب نیست. اما پس از آرایش با فلز (در اینجا Li و K)، انرژی اتصال H_2 مقداری منفی است که امکان جذب H_2 را نشان می‌دهد. افزایش انرژی پیوند نشان‌دهنده افزایش پایداری کمپلکس است و به همین ترتیب، اترهای تاجی زنجیره‌ای دارای ظرفیت ذخیره‌سازی بسیار بهتر هیدروژن هستند که به آن‌ها امکان می‌دهد تا مولکول‌های بیشتری از هیدروژن را در خود نگه‌دارند. همچنین، انرژی‌های پیوند در سیستم‌های Li^+ در مقایسه با سیستم‌های K^+ بیشتر است، که نشان می‌دهد Li^+ نسبت به K^+ عامل زنجیره ساز (catenating agent) بهتری است.

در همین راستا در یک مطالعه آزمایشگاهی، اورکاجو^۱ و همکاران [۶۲]، اثر افزودن ناخالصی‌های Li-crown ethers در سه ساختار MOF با اندازه حفرات متفاوت شامل: Cr-MIL-101، Fe-MIL100 و Ni-MOF-74 بر روی ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 را مورد مطالعه قرار دادند. ترکیبات MOF در این تحقیق به روش سولوترمال سنتز شدند. آغشته کردن MOF با محلول کمپلکس Li-crown ethers، سبب مسدود شدن جزئی منافذ در ساختار Ni-MOF-74 شده و ظرفیت جذب هیدروژن آن را کاهش می‌دهد. با این حال، گنجاندن اتر تاجی و به‌ویژه کمپلکس Li-crown ethers منجر به افزایش ظرفیت جذب حجمی هیدروژن در دمای اتاق برای Cr-MIL101 و Fe-MIL-100 شده است، که ناشی از کاهش حجم منافذ، محصور شدن بهتر مولکول‌های H_2 در حفرات و تشکیل مکان‌های جدید پیوندی ویژه برای مولکول‌های H_2 است. همچنین افزودن کمپلکس Li-crown ethers برهمکنش H_2 با ساختارهای MOF مزوپروس را نیز افزایش می‌دهد، که از برهمکنش‌های الکترواستاتیک اضافی تولید شده توسط حضور یون‌های Li^+ کمپلکس شده با مولکول‌های اتر تاجی، نشأت می‌گیرد. درصد وزنی جذب گاز H_2 ، سطح ویژه، حجم حفرات و دانسیته ترکیبات سنتز شده بر پایه سه ساختار MOF اشاره شده در جدول ۳-۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که سطح ویژه و حجم حفرات پس از اصلاح MOF ها با اتر تاجی و کمپلکس آن با یون‌های Li^+ کاهش یافته و دانسیته آن‌ها افزایش یافته است. میزان جذب گاز H_2 در دمای ۲۹۸ کلوین و فشارهای مختلف در شکل ۳-۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت ذخیره‌سازی بعد از اصلاح با اترهای تاجی به میزان زیادی افزایش یافته است [۶۲].

حجم زیادی از حفرات در ساختارهای MOF به دلیل برهمکنش‌های ضعیف بین مولکول‌های H_2 با دیواره MOF، مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. در این راستا، استراتژی‌هایی از قبیل اشباع سازی^۲ یا دوپینگ یون‌های فلز قلیایی با وزن کم (به‌عنوان مثال Li^+ و Ni^+) در MOF ها به‌عنوان راهی بهتر برای استفاده از تخلخل بالای MOF برای بهبود عملکرد جذب هیدروژن، به کار گرفته شده است. به‌طور کلی، یون‌های فلز قلیایی از طریق تعاملات دوقطبی ناشی از بار الکتریکی، افینیتی بالایی نسبت به مولکول‌های H_2 نشان می‌دهند [۶۲].

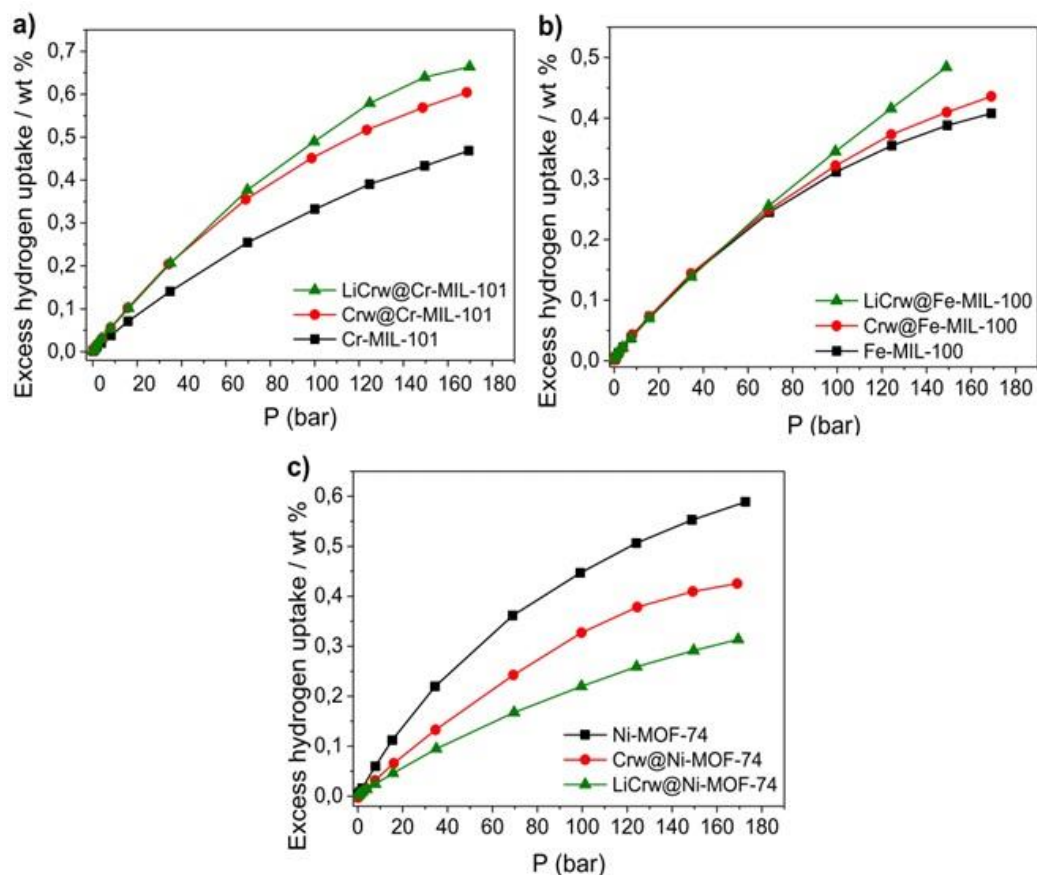
¹ Orcajo² impregnating

جدول ۳-۱- ویژگی های بافتی و درصد وزنی جذب H_2 توسط ترکیبات MOF اولیه و اصلاح شده [۶۲].

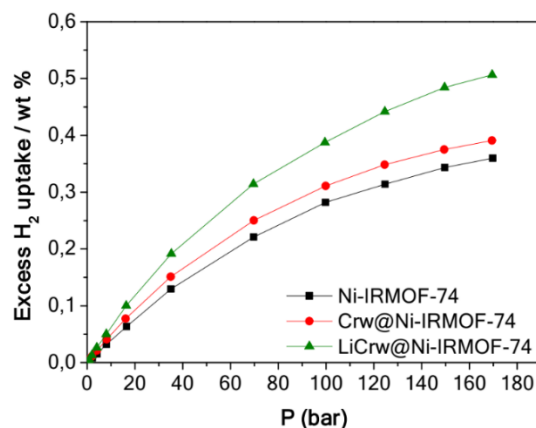
Material	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$\rho_{crystal}$ (g/cm^3)	Excess volumetric hydrogen adsorption capacity (g/L)
Cr-MIL-101	2589	1.15	0.57	2.68
Crw@Cr-MIL-101	2285	0.94	0.65	4.26
LiCrw@Cr-MIL-101	2159	0.89	0.69	5.35
Fe-MIL-100	1350	0.83	0.75	3.10
Crw@Fe-MIL-100	822	0.44	1.01	3.81
LiCrw@Fe-MIL-100	742	0.39	1.12	5.17
Ni-MOF-74	1286	0.48	0.87	5.71
Crw@Ni-MOF-74	638	0.27	1.21	5.17
LiCrw@Ni-MOF-74	595	0.23	1.23	4.09

مونتس-آندرس^۱ و همکاران [۶۳] در تحقیقی سنتز یک ترکیب Ni-IRMOF-74 را گزارش کردند. آن‌ها به منظور افزایش اندازه حفرات، از لیگاند هایی با طول بلندتر (3,3'-dioxido-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylate) استفاده کردند. سپس کمپلکس آلی فلزی LiCrw که از کمپلکس سازی کاتیون لیتیوم با گونه های 18Crown6 به دست آمد را وارد منافذ ساختار Ni-IRMOF-74 کردند. این فرآیند اصلاح بعد از سنتز، به طور قابل توجهی ظرفیت حجمی جذب هیدروژن در دمای اتاق و همچنین برهمکنش بین H_2 با MOF را افزایش داد و مقدار آنتالپی جذب در حدود ۱۵ کیلوژول بر مول به دست آمد، که این ساختار جدید را به عنوان یک انتخاب امیدبخش برای ذخیره سازی هیدروژن در دماها و فشارهای متوسط تبدیل می کند. نتایج حاصل از آنالیز محاسباتی DFT نشان داد که کاتیون های Li^+ به عنوان سایت های جاذب برای جذب H_2 عمل می کنند. میزان جذب هیدروژن توسط این ترکیبات در دمای ۲۹۸ K شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.

¹ Montes-Andrés



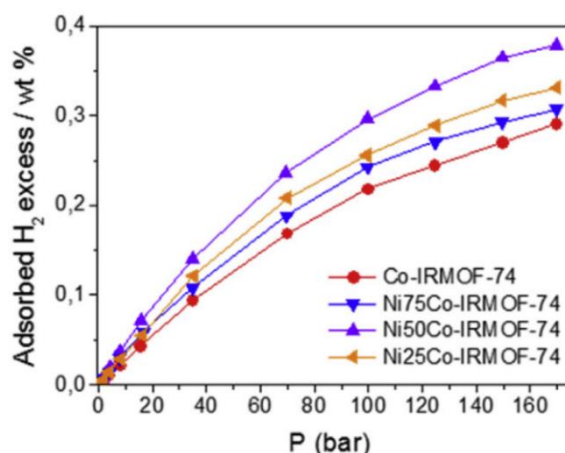
شکل ۳-۹- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای ۲۹۸ کلین برای ترکیبات سنتز شده. (a) مشتقات Cr-MIL-101، (b) مشتقات Fe-MIL-100 و (c) مشتقات Ni-MOF-74 [۶۲].



شکل ۳-۱۰- جذب همدمای هیدروژن توسط ترکیبات بر پایه Ni-IRMOF-74 در دمای ۲۹۸ کلین [۶۳].

در تحقیقی دیگر [۶۴]، سنتز یک ترکیب MOF با ساختاری مشابه با ترکیب معروف Co-MOF-74 گزارش شد که در آن با استفاده از یک لیگاند آلی با دو حلقه بنزن به جای یک حلقه، قطر حفرات افزایش یافته است. همچنین جانشینی هم‌شکل نیکل (Ni) به جای کبالت (Co) در ساختار Co-MOF-74 با نسبت‌های مختلف Co/Ni انجام شد که سبب بهبود چشمگیر قابلیت جذب هیدروژن در این ترکیبات شد، به‌ویژه هنگامی که نیکل و کبالت در ساختار با نسبت مساوی حضور داشته باشند (Ni₅₀Co-IRMOF-74). این ترکیب دارای آنتالپی جذب

۱۵ کیلوژول بر مول بود که نسبت به گرمای جذب هیدروژن توسط Co-MOF-74 (۱۲ کیلوژول بر مول) افزایش یافته است. افزایش اتصال سطحی مولکول‌های هیدروژن در Ni50Co-IRMOF-74 می‌تواند مربوط به تغییرات الکترونیکی در سطح باشد که ناشی از برهمکنش‌های بین نیکل و کبالت است. آن‌ها نشان دادند که کمترین مقدار انرژی باند گپ (محاسبه‌شده از طیف UV-Vis)، مربوط به نمونه‌هایی با بیشترین میزان گرمای جذب هیدروژن است. Ni50Co-IRMOF-74 حداقل مقدار این پارامتر را در بین بقیه مواد هم ساختار نشان داد. این نتیجه این فرضیه را تأیید می‌کند که ساختارهای MOF با یون‌های فلزی مختلف (Ni و Co) در مقادیر مشابه، ممکن است ویژگی‌های هدایتی بالاتری را در مقایسه با نمونه‌های تک فلزی ارائه دهند، که برای تعامل‌های قوی‌تر H_2 سودمند است. بنابراین، این بالاترین برهمکنش ساختار MOF با مولکول H_2 با بالاترین ظرفیت جذب H_2 ، به‌ویژه در دمای اتاق نشان داده شده است. میزان جذب هیدروژن توسط این ترکیبات در دمای ۲۹۸ کلوین شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است.

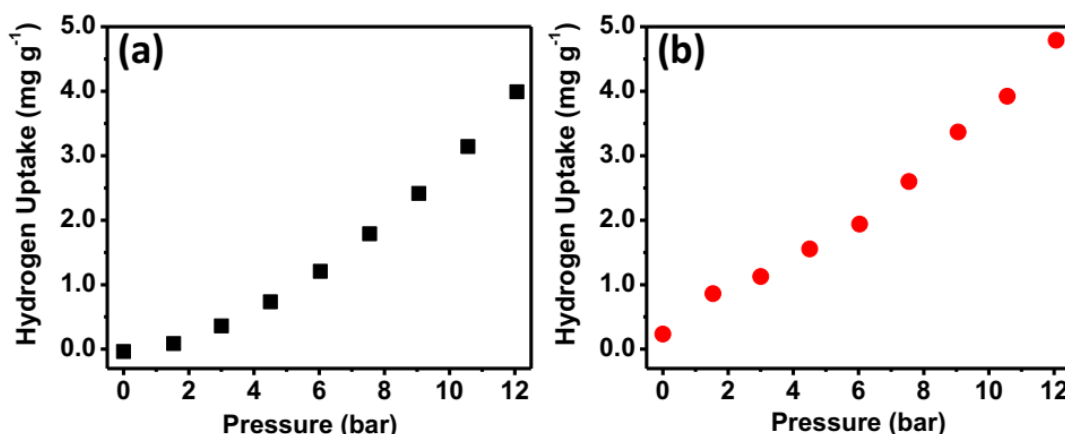


شکل ۳-۱۱- جذب هم‌دمای هیدروژن توسط ترکیبات بر پایه Ni/Co-IRMOF-74 در دمای ۲۹۸ کلوین [۶۴].

در تحقیقی که توسط پانچاریا^۱ و همکاران [۶۵] انجام شد، تأثیر افزودن خاکستر پوسته برنج و دوپینگ لیتیم بر قابلیت جذب هیدروژن در ساختار MIL-101(Cr) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت (Li-doped RHA-MIL-101). سطح ویژه و حجم حفرات برای نمونه دوپ نشده RHA-MIL-101 به ترتیب برابر ۲۵۲۵ مترمربع بر گرم و ۱/۹۵ سانتی‌مترمکعب بر گرم گزارش شد. با افزودن مقادیر مختلف Li^+ در ساختار RHA-MIL-101، کاهش تدریجی حجم حفرات از ۱/۵۳ سانتی‌مترمکعب بر گرم (برای 0.06Li-RHA-MIL-101) تا ۰/۵۵ سانتی‌مترمکعب بر گرم (برای 6.0Li-RHA-MIL-101) مشاهده شد که نشان‌دهنده اشغال منافذ موجود در ساختار توسط یون‌های Li^+ است. سطح ویژه نیز برای ترکیب 6.0Li-RHA-MIL-101 به میزان ۱۰۷۳ مترمربع بر گرم رسید که نسبت به ساختار دوپ نشده ۵۸ درصد کاهش را نشان می‌دهد. اما سطح ویژه در ترکیب 0.06Li-RHA-MIL-101 به

¹ Panchariya

میزان ۲۹۴۲ مترمربع بر گرم افزایش یافت که ناشی از تشکیل سایت‌های جذب اضافی در حضور مقادیر کم یون‌های Li^+ است. میزان (غلظت) یون‌های Li^+ به‌طور قابل‌توجهی بر خواص جذب هیدروژن توسط xLiRHA-MIL-101 تأثیر گذاشت. نتایج نشان داد که در کمترین غلظت یون Li^+ (0.06Li-RHA-MIL-101) افزایش قابل‌توجهی در ظرفیت جذب H_2 مشاهده شد. میزان جذب هیدروژن توسط 0.06Li-RHA-MIL-101 معادل ۰/۴۹ درصد وزنی در فشار ۱۲ بار و دمای ۲۹۸ کلوین گزارش شد، که ۲۵/۶ درصد بیشتر از RHAMIL-101 دوپ نشده (۰/۳۹ درصد وزنی) است (شکل ۳-۱۲). همچنین گزارش شد که سایر ترکیبات xLiRHA-MIL-101 قابلیت جذب H_2 بالاتری را در مقایسه با RHAMIL-101 از خود نشان دادند که نشان می‌دهد بهبود برهمکنش یون‌های Li^+ و مولکول‌های H_2 سبب افزایش ظرفیت جذب هیدروژن در ترکیبات xLiRHA-MIL-101 شده است.



شکل ۳-۱۲- جذب هم‌دمای هیدروژن توسط (a) ترکیب دوپ نشده RHAMIL-101 و (b) 0.06Li-RHA-MIL-101 در دمای ۲۹۸ کلوین [۶۵].

گیگی^۱ و همکاران [۶۶] در مورد لزوم انبساط ساختاری MOF ها بر پایه فلزات مختلف برای دستیابی به جذب بیشتر H_2 تحقیق کردند. معمولاً برای به دست آوردن MOF هایی با ساختار بسط یافته، اسپیسرهای^۲ فیل و استیلن به اتصال‌دهنده‌های اولیه اضافه می‌شوند. این گروه سنتز MOF های هم‌شکل به فرم $\text{M}_2(\text{dobpdc})$ را گزارش دادند که در آن M نشان‌دهنده فلزات Mg ، Fe ، Co ، Mn ، Zn ، Ni و dobpdc^{4-} نشان‌دهنده 4,4-dioxidobiphenyl-3,3-dicarboxylate به‌عنوان اتصال‌دهنده است. برای ارزیابی امکان استفاده در کاربردهای عملی، این گروه ایزوترم‌های جذب H_2 را در دمای اتاق و فشار بالا مورد بررسی قرار دادند. در فشار ۱۰۰ بار و دمای ۲۹۸ کلوین، ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 از ۱/۳ درصد وزنی ($\text{M} = \text{Zn}$) تا ۱/۸ درصد وزنی ($\text{M} = \text{Mg}$) گزارش شد و نتایج به‌خوبی با سطح ویژه آن‌ها در ارتباط بود. ترکیب $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ سطح ویژه‌ای بالا (۳۲۷۰ مترمربع بر گرم)، درحالی‌که $\text{Zn}_2(\text{dobpdc})$ سطح ویژه پایینی (۱۸۷۳ مترمربع بر گرم) در بین شش ترکیب MOF سنتز شده از خود نشان داد. این مطالعه نشان می‌دهد که تعداد زیاد سایت‌های کاتیون فلزی اشباع نشده و مساحت سطحی بالا نقش محوری در به حداکثر رساندن ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن ایفا می‌کند.

¹ Gygi

² spacer

در تحقیقی دیگر، ویدیثا^۱ و همکاران [۶۷] به‌منظور افزایش ظرفیت جذب H_2 ، سنتز ترکیب MOF-5 دوپ شده با پالادیم (Pd) و مواد کربنی (کربن فعال (AC)، کربن سیاه (CB) و نانو مواد کربنی (CNMs)) را گزارش دادند. ظرفیت جذب H_2 در دمای اتاق و فشارهای ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ بار برای کلیه ترکیبات Pd-CB/MOF-5، Pd-CNMs/MOF-5 و AC/MOF-5 اندازه‌گیری شد که به ترتیب برابر ۰/۶، ۱/۴، ۱/۸ و ۲/۰ درصد وزنی برای Pd-CB/MOF-5، ۱/۰، ۱/۹، ۲/۲ و ۳/۴ درصد وزنی برای Pd-AC/MOF-5 و ۱/۴، ۱/۶ و ۱/۸ درصد وزنی برای Pd-CNMs/MOF-5 گزارش شده است. MOF-5 دوپ شده با Pd-AC نتایج جذب بهتری نسبت به سایر مواد کربنی دوپ شده با Pd نشان داد. به‌طور کلی، سایت‌های فلزی Pd افینیتی بالایی با مولکول‌های هیدروژن ایجاد می‌کنند که سبب بهبود قابلیت ذخیره‌سازی H_2 شده است.

در زمینه مشابه، یانگ^۲ و همکاران [۶۸] سنتز کامپوزیت هیبریدی MWCNTs-MOF-5 دوپ شده با پلاتین (Pt) را گزارش کردند (Pt-MOFMC) که ظرفیت جذب H_2 را به میزان زیادی بهبود بخشید. ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 در ۲۹۸ کلون و فشار ۱۰۰ بار برای ترکیب Pt-MOFMC برابر ۱/۲۵ درصد وزنی گزارش شد که در مقایسه با مقادیر به دست آمده برای MWCNTs (۰/۲ درصد وزنی) و MOF-5 (۰/۳ درصد وزنی) افزایش زیادی را نشان می‌دهد. نتایج آزمون BET نشان داد که حجم و اندازه حفرات بعد از افزودن Pt-MWCNTs تقریباً ثابت می‌ماند (جدول ۲-۳) و در نتیجه‌ی حفظ این سطح ویژه بالا (نسبت به MOF-5 خالص) و تسهیل برهمکنش و اسپیل‌اور H_2 توسط Pt و MWCNTs، ظرفیت جذب مولکول‌های H_2 به میزان زیادی افزایش می‌یابد.

جدول ۲-۳- نتایج مربوط به آزمون جذب/وا جذب گاز نیتروژن توسط ترکیبات مختلف بر پایه MOF-5 [۶۸].

Sample	BET SSA (m ² /g)	Micropore area (m ² /g) ^a	Pore volume (cm ³ /g) ^b
MWCNT	147	23	0.62
Pt-MWCNT	124	6	0.63
MOF-5	1758	1491	0.82
MOF-5_g	757	654	0.45
Pt-MOFMC	1692	1332	0.84

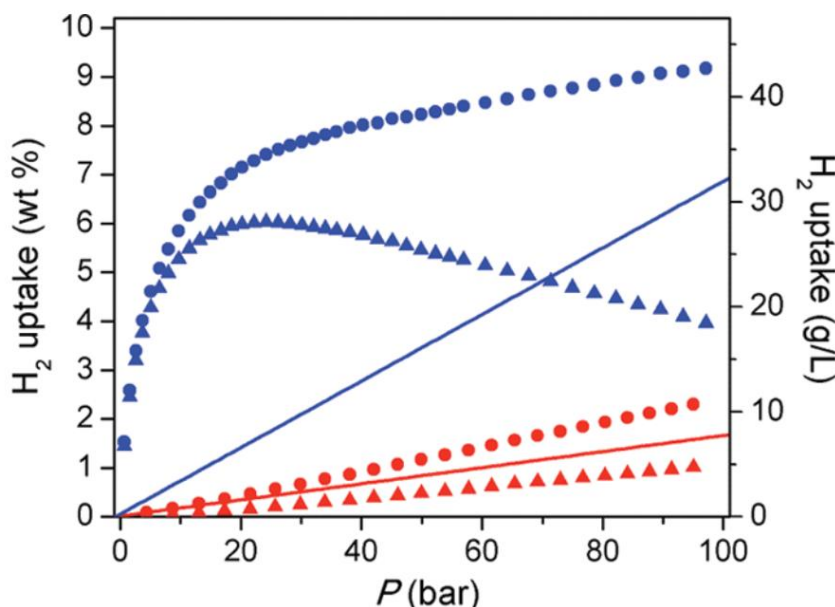
سومیدا^۳ و همکاران [۶۹] برای اولین بار سنتز MOF های کریستالی پایه بریلیم (Be) را از طریق واکنش 1,3,5-benzenetribenzoic acid (H_3BTB) و نیترات بریلیم در مخلوطی از حلال‌های DMSO، DMF و آب در دمای ۱۳۰ سانتی‌گراد گزارش دادند ($Be_{12}(OH)_{12}(1,3,5\text{-benzenetribenzoate})_4$) که سطح ویژه‌ای برابر با ۴۰۳۰ مترمربع بر گرم داراست. ظرفیت جذب هیدروژن در این ترکیب در فشارهای بالا (۱۰۰ bar) در دماهای ۷۷ و ۳۰۰

¹ Viditha

² Yang

³ Sumida

کلوین و ۲۹۸ کلوین و به ترتیب برابر ۹/۲ درصد وزنی و ۲/۳ درصد وزنی گزارش شده است (شکل ۳-۱۳). عملکرد نسبتاً خوب این MOF احتمالاً نتیجه ساختار آن است که شامل حلقه‌های زیادی با قطر نزدیک به ۷ آنگستروم است که به عنوان قطر حفرات ایده آل برای دستیابی به تراکم بالای ذخیره‌سازی هیدروژن در ۲۹۸ کلوین در نظر گرفته می‌شود. انتظار می‌رود که در شرایط واکنش مشابه با شرایط گزارش شده در این تحقیق، امکان سنتز خانواده جدید و گسترده‌ای از MOF های پایه بریلیم با سطح ویژه بسیار بالا فراهم شود.



شکل ۳-۱۳- جذب همدمای هیدروژن توسط ترکیب $\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{BTB})_4$ در دماهای ۷۷ کلوین (آبی) و ۲۹۸ کلوین (قرمز) [۶۹].

چون^۱ و همکاران [۷۰] سنتز دو ساختار MOF را با استفاده از لیگاندهای مختلط dicarboxylate و diamine گزارش دادند که دارای مساحت سطح بالا اما اندازه کانال‌های کوچک بودند:

- $[\text{Co}_3(\text{bdc})_3(\text{dabco})]$ که در آن؛ $\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$ و $\text{dabco} = 1,4\text{-diazabicyclo}[2.2.2]\text{octane}$
- $[\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{dabco})]$ که در آن $\text{ndc} = 2,6\text{-naphthalenedicarboxylate}$

جذب هیدروژن توسط $[\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{dabco})]$ در دمای ۷۷ کلوین و فشار ۱ بار به میزان ۲/۴۵ درصد وزنی گزارش شد که به طور قابل توجهی بالاتر از $[\text{Co}_3(\text{bdc})_3(\text{dabco})]$ (۱/۰ درصد وزنی) بود. و همچنین ظرفیت ذخیره‌سازی $[\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{dabco})]$ در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۱۷/۲ بار به میزان ۰/۸۹ درصد وزنی گزارش شد. این MOF ها، به ویژه $[\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{dabco})]$ ، به دلیل خواص ساختاری مانند اندازه و شکل کانال‌ها، میزان جذب قابل توجه H_2 را از خود به نمایش گذاشتند. این ترکیب دارای سطح ویژه‌ای معادل ۱۵۰۲ مترمربع بر گرم و کانال‌هایی به هم پیوسته با عرض ۴-۶ آنگستروم بود که در اینجا، ترکیب غیرمعمول از سطح ویژه بالا و کانال‌های باریک، منجر

¹ Chun

به بهبود قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن شده است. در یک مطالعه دیگر [۷۱]، جذب H_2 در دمای اتاق توسط $[Cu-(H_2hfipbb)(H_2hfipbb)_{0.5}]$ گزارش شده است که در آن؛ $H_2hfipbb = 4,4\text{-(hexafluoroisopropylidene)-bis(benzoic acid)}$ این ماده ۱ درصد وزنی هیدروژن را در فشار ۴۸ بار جذب می‌کند. این میزان جذب H_2 با میزان جذب‌شده توسط MOF-5 مقایسه شد، که ۱/۶۵ درصد وزنی را در دمای اتاق و فشار ۴۸ بار جذب کرد. $[Cu-(H_2hfipbb)(H_2hfipbb)_{0.5}]$ دارای حفرات نسبتاً کوچکی با ابعاد $5/5 \times 5/5$ آنگستروم بود، درحالی‌که MOF-5 دارای ابعاد حفرات بزرگ‌تری بود ($7/7 \times 7/7$ آنگستروم). حجم قابل‌دسترس در MOF-5 به میزان ۷۶/۸ درصد بیان شد که حدود ۶/۶ برابر حجم قابل‌دسترس برای $[Cu-(H_2hfipbb)(H_2hfipbb)_{0.5}]$ است (۱۱/۶ درصد) اما قابلیت جذب هیدروژن در آن تنها ۱/۸ برابر جذب توسط ساختار $[Cu-(H_2hfipbb)(H_2hfipbb)_{0.5}]$ است که نشان می‌دهد اندازه حفرات کوچک‌تر به همراه حجم حفرات بالا تأثیر مثبتی بر روی جذب هیدروژن دارد.

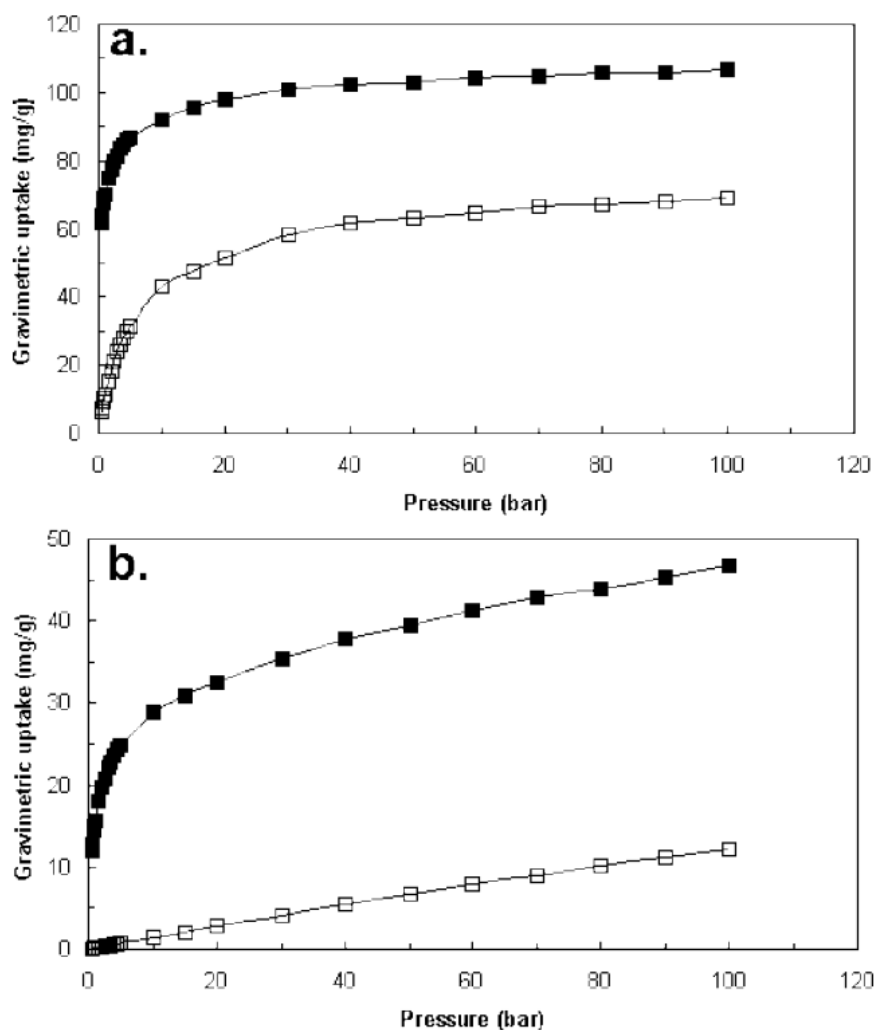
کیونزاس^۱ و همکاران [۷۲] بهبود ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 بعد از عامل دار کردن لیگندهای آلی در ساختارهای IRMOF-8 (naphthalene dicarboxylate به‌عنوان لیگاند آلی) و IRMOF-14 (pyrene dicarboxylate) به‌عنوان لیگاند آلی) توسط اتم‌های لیتیم (Li) را بر پایه روش‌های محاسباتی (DFT) گزارش دادند. محاسبات آن‌ها نشان داد که انرژی برهمکنش بین مولکول‌های هیدروژن و این گروه عاملی در مقایسه با MOF اصلاح نشده سه برابر بیشتر است. ظرفیت جذب جرمی H_2 توسط MOF های اصلاح شده با Li به میزان ۱۰ درصد وزنی در دمای ۷۷ کلین و مقدار امیدوارکننده ۴/۵ درصد وزنی در دمای اتاق و فشار ۱۰۰ بار گزارش شده است (شکل ۳-۱۴). در دماهای بالا و فشارهای پایین، استحکام پیوند فاکتوریست که سبب ایجاد تغییر در ظرفیت جذب هیدروژن می‌شود. شکل ۳-۱۵ بهبود میزان جذب هیدروژن را پس از اصلاح با Li در ساختار IRMOF-8 نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مولکول‌های هیدروژن تمایل دارند تا بیشتر در اطراف اتم‌های Li تجمع یابند که نشان دهنده برهمکنش قدرتمند بین اتم‌های Li با مولکول‌های H_2 است.

پروچ^۲ و همکاران [۷۳] در تحقیقی آرایش ساختار $[Zn_4O(btb)_2]_8$ ($H_3btb=1,3,5\text{-benzenetri benzoic acid}$) توسط اتم‌های Pt را مورد بررسی قرار دادند (Pt-MOF-177). بدین منظور، ترکیب Me_3PtCp' به عنوان پیش ماده Pt مورد استفاده قرار گرفت ($Cp'=methylcyclopentadienyl$) که منجر به تشکیل ترکیب $[Me_3PtCp']_4\text{-MOF-177}$ شد. در ادامه، این ترکیب به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ سانتی‌گراد و فشار ۱۰۰ بار از گاز هیدروژن تحت عملیات حرارتی قرار گرفت که منجر به شکل‌گیری نانو ذرات پلاتین با ابعاد ۲-۵ نانومتر در ساختار MOF-177 شد. ظرفیت جذب جرمی H_2 توسط Pt-MOF-177 در سیکل جذب اول، به میزان ۲/۵ درصد وزنی در دمای ۲۹۸ کلین و فشار ۱۴۴ بار گزارش شد (شکل ۳-۱۶). اما در ادامه در سیکل‌های دوم و سوم، به میزان ۰/۵ درصد وزنی کاهش یافت که دلیل این امر، هیدروژنیزه شدن اتصال دهنده‌های btb (1,3,5-benzene tribenzoate) و همچنین شکست ساختار MOF-177 میزبان گزارش شده است. مکانیزم اصلی افزایش ظرفیت

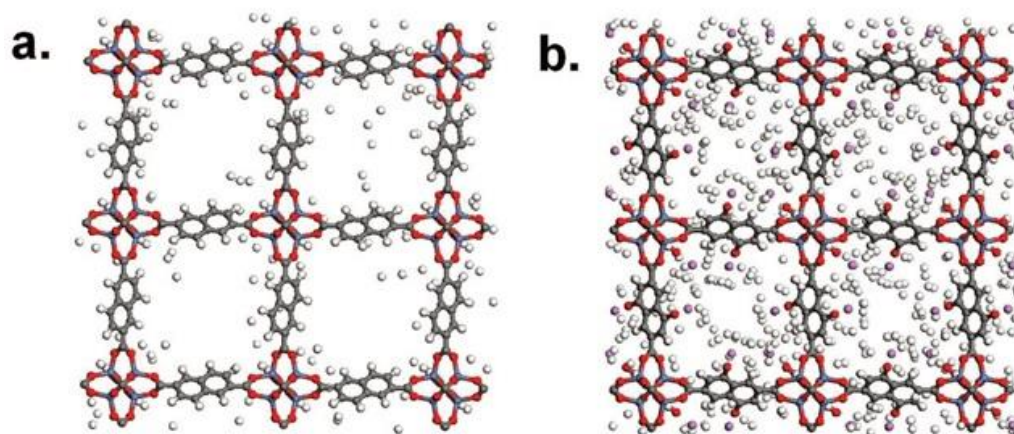
¹ Klontzas

² Proch

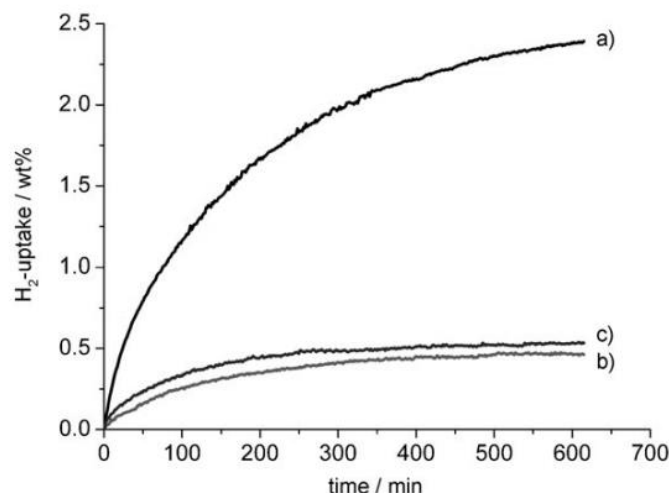
جذب H_2 پس از اصلاح با Pt، بهبود قابلیت تجزیه مولکول‌های H_2 روی سطح Pt و انتقال آن‌ها به داخل ساختار MOF میزبان است.



شکل ۳-۱۴- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای (a) ۷۷ کلوین و (b) ۳۰۰ کلوین برای ترکیبات IRMOF-8 و IRMOF-14 [۷۲].



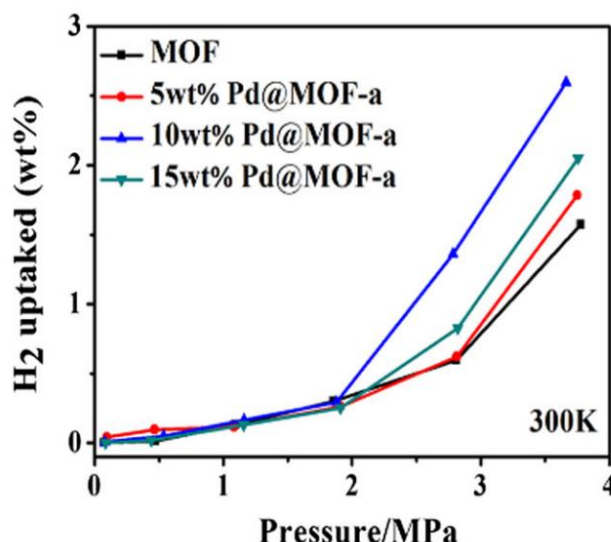
شکل ۳-۱۵- شماتیک برشی از ساختار IRMOF-8 پس از جذب H_2 در دمای ۷۷ کلوین و فشار ۱ بار (a) IRMOF-8 اصلاح نشده و (b) IRMOF-8 اصلاح شده با Li [۷۲].



شکل ۳-۱۶- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۱۴۴ بار توسط Pt-MOF-177 (a) سیکل اول، (b) سیکل دوم و (c) سیکل سوم [۷۳].

در مطالعه‌ای دیگر، زو^۱ و همکاران [۷۴] تأثیر اصلاح ساختار MOF-808 توسط اتم‌های پالادیم (Pd) را بر قابلیت جذب H_2 مورد بررسی قرار دادند. مشاهدات این گروه نشان داد که Pd-MOF-808 می‌تواند تا دمای ۳۵۰ سانتی‌گراد پایداری ساختاری خود را حفظ نماید. این ترکیب همچنین قابلیت جذب هیدروژن به میزان ۲/۶۱ درصد وزنی در دمای ۳۰۰ کلوین و فشار ۴۰ بار را دارد (شکل ۳-۱۷). سطح ویژه و میانگین اندازه حفرات ترکیب Pd-MOF-808 با مقادیر مختلف Pd در جدول ۳-۳ نمایش داده شده است. در ابتدا با افزایش میزان پالادیم، ظرفیت جذب H_2 افزایش می‌یابد اما در مقادیر بالای Pd، میزان جذب کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد که در مقادیر بالای دوپینگ پالادیم، نانوذرات Pd تنها می‌توانند روی سطح خارجی ساختار MOF قرار بگیرند که منجر به کاهش چشمگیر سطح ویژه و حجم حفرات در اثر مسدود شدن کانال‌های ساختار MOF-808 و در نتیجه کاهش قابلیت ذخیره‌سازی H_2 می‌شود.

¹ Xu



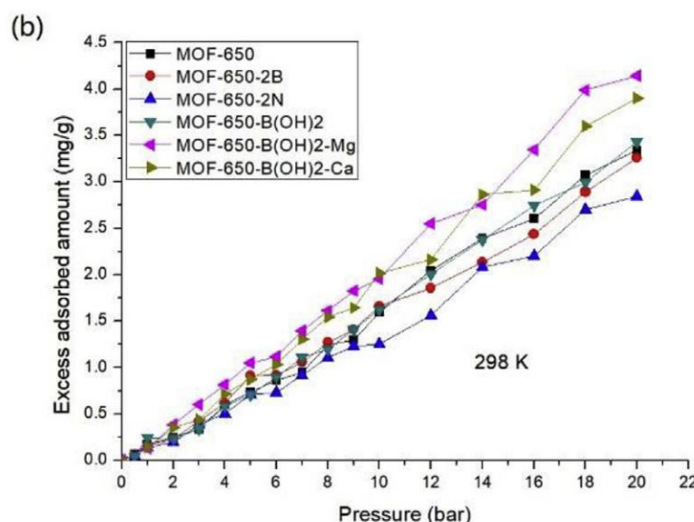
شکل ۳-۱۷- ایزوترم جذب گاز H₂ در دمای ۳۰۰ کلوین در فشارهای مختلف توسط Pd-MOF-808 با مقادیر مختلف [۷۴] Pd.

جدول ۳-۳- ویژگی منافذ ترکیب Pd-MOF-808 با مقادیر مختلف Pd [۷۴].

Definition	S_{BET} (m ² /g)	Micropore total volume (cm ³ /g)	Average pore size (nm)
MOF-808	1205	0.59	3.75
5 wt% Pd@MOF	1091	0.46	4.02
10 wt% Pd@MOF	863	0.45	4.16
15 wt% Pd@MOF	848	0.43	4.34

یو^۱ و همکاران [۷۵] در یک مطالعه تئوری بر پایه محاسبات DFT و GCNC (grand canonical monte Carlo) به بررسی اثر دوپینگ اتم‌های B، N، Mg و Ca و پیوند دهنده‌های B(OH)₂ در ساختار MOF-650 (بر پایه Zn) پرداختند. لیگندهای اولیه benzene azulenedicarboxylate در ساختار MOF-650 توسط اتم‌های B، N و اسید بوریک اسید (B(OH)₂) جایگزین شدند و اتم‌های Zn نیز توسط اتم‌های Mg و Ca جایگزین شدند. جایگزینی B و N در ساختار MOF-650 اثر خاصی بر بهبود ظرفیت ذخیره‌سازی H₂ نداشت. اتم‌های B، جهت زنجیره‌های آلی را در MOF-650 تغییر دادند و باعث شدند که مولکول‌های H₂ با شدت بیشتری در اطراف پیوند دهنده‌های ارگانیک توزیع شوند. دوپینگ دوتایی B/N نسبت به دوپینگ منفرد B یا N تأثیر بیشتری در بهبود قابلیت جذب H₂ از خود نشان داد. افزودن B(OH)₂ به میزان کمی سبب افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی H₂ شد که ناشی از فراهم کردن الکترون‌های فعال است. جانشینی Zn با فلزات فعال Mg و Ca به عنوان فلز مرکزی، میزان ذخیره‌سازی H₂ را تقریباً به اندازه ۲۰ درصد وزنی افزایش داده است. نتایج نشان داد که مولکول‌های H₂ تمایل دارند که توسط سایت‌های دهنده الکترون و اتم‌های فلزی با الکترون‌گاتیویته پایین جذب شوند. میزان جذب گاز هیدروژن توسط ترکیبات سنتز شده بر پایه MOF-650 در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است.

^۱ Yu

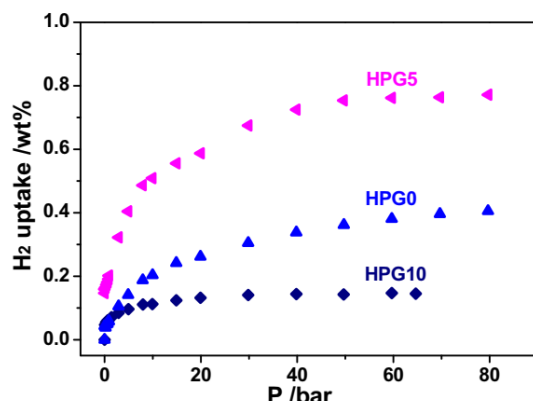


شکل ۳-۱۸- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای ۲۹۸ کلوین در فشار ۰-۲۰ بار توسط ترکیبات بر پایه MOF-650 [۷۵]. در تحقیقی دیگر، لین^۱ و همکاران [۷۶] طی یک فرآیند هیدروترمال اصلاح شده، سنتز ساختار MOF متخلخل HKUST-1 بر پایه Cu را جهت ارزیابی قابلیت ذخیره‌سازی H_2 مورد ارزیابی قرار دادند. به‌منظور سنتز این ساختار، ترکیب cupric nitrate hemipentahydrate به عنوان پیش ماده مس و Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid به عنوان اتصال‌دهنده آلی در آب مقطر حل شدند و در داخل اتوکلاو به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۱۰ سانتی‌گراد قرار داده شد تا ساختارهای کریستالی کوچک حاصل شود. در سنتز این ترکیب از دمای کمتری در فرآیند سنتز نسبت به تحقیقات گذشته (۱۸۰ سانتی‌گراد) استفاده شد. عملیات هیدروترمال در این دما (۱۱۰ سانتی‌گراد) از تشکیل کریستال‌های Cu_2O و در نتیجه مسدود شدن کانال‌های ساختار MOF توسط این ذرات جلوگیری می‌کند. لذا سطح ویژه افزایش یافته و برهمکنش مولکول‌های H_2 با دیواره بیشتر شده و قابلیت جذب H_2 افزایش می‌یابد. سطح ویژه ترکیب حاصل برابر ۱۰۵۵ مترمربع بر گرم و ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 توسط آن در دمای ۳۰۳ کلوین و فشار ۳۵ بار برابر ۰/۴۷ درصد وزنی گزارش شد.

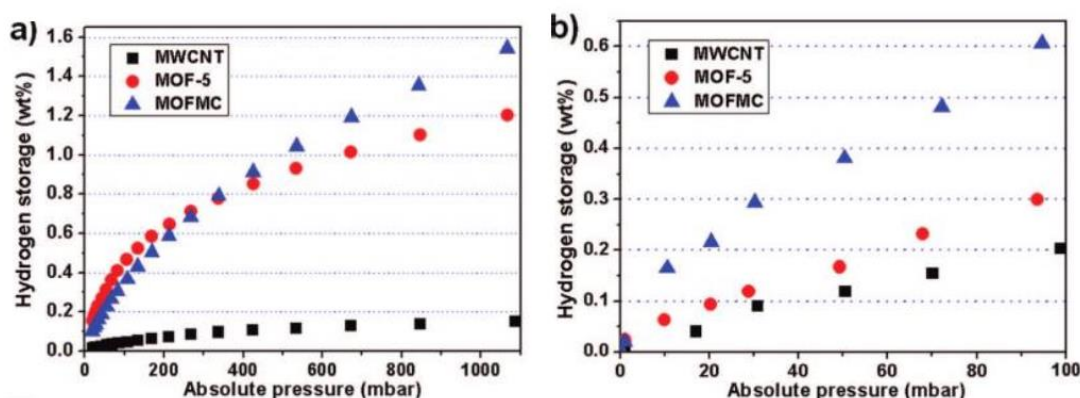
در همین راستا، زو^۲ و همکاران [۷۷] اصلاح ترکیب HKUST-1 توسط اکسید گرافن و Pt را به‌منظور بهبود ظرفیت جذب H_2 در دمای اتاق گزارش دادند. در این تحقیق، کامپوزیت‌های Pt/GO/HKUST-1 با مقادیر مختلف Pt/GO (۵ و ۱۰ درصد وزنی به فرم HPG5 و HPG10) با استفاده از روش سنتز درجا تهیه شدند، که در آن نانوذرات پلاتین به‌خوبی در ساختار پراکنده شده و محکم به واحدهای GO/MOF متصل شدند. ساختار کریستالی کامپوزیت‌ها بدون تغییر و همان ساختار کریستالی HKUST-1 باقی ماند، درحالی‌که مورفولوژی و پارامترهای بافت کامپوزیت‌ها به‌روشنی با نسبت Pt/GO تغییر کرده است. نتایج نشان داد که قابلیت جذب H_2 توسط ترکیب HPG5 نسبت به HKUST-1 (HPG0) به میزان زیادی افزایش یافته است (شکل ۳-۱۹). که می‌توان آن را به مکانیسم اسپیل‌اور اتم‌های هیدروژن در حضور اتم‌های Pt و گیرنده‌های اولیه GO و همچنین تخلخل بالای گیرنده ثانویه

¹ Lin² Zhou

HKUST-1 نسبت داد. برای کامپوزیت HPG10، کاهش آشکار ظرفیت جذب هیدروژن ناشی از سطح ویژه پایین، باعث خنثی شدن بهبود ناشی از اثر اسپیل‌اور می‌شود.



شکل ۳-۱۹- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای ۲۹۸ کلین در فشارهای بالا توسط HKUST-1 و کامپوزیت‌های آن [۷۷].
در یک مطالعه دیگر، یانگ^۱ و همکاران [۷۸] سنتز ساختار MOF-5 اصلاح شده با MWCNTs توسط فرآیند هیدروترمال را گزارش دادند (MOFMC). MOFMC های به دست آمده دارای ساختار کریستالی و مورفولوژی یکسانی با ساختار MOF-5 اولیه بودند، اما سطح ویژه لانگمویر بسیار بیشتری را به نمایش گذاشتند (از ۲۱۶۰ مترمربع بر گرم به ۳۵۵۰ مترمربع بر گرم). ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن توسط این ترکیب حدود ۵۰ درصد افزایش یافته است (از ۱/۲ درصد وزنی به ۱/۵۲ درصد وزنی در ۷۷ کلین و ۱ بار و از ۰/۳ درصد وزنی تا ۰/۶۱ درصد وزنی در ۲۹۸ کلین و ۹۵ بار) (شکل ۳-۲۰). همچنین پایداری ساختاری در حضور رطوبت محیط نیز پس از اصلاح با نانولوله‌های کربن، به میزان زیادی بهبود یافته است. دلیل اصلی افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 در اثر اصلاح، کاهش اندازه حفرات MOF-5 پس از افزودن MWCNTs (از محدوده ۱/۱-۲/۳ نانومتر به محدوده ۰/۵-۰/۷ نانومتر) است. مشخص شده است که ساختارهای MOF با اندازه حفرات در محدوده ۰/۶-۰/۷ نانومتر (ultramicropores) نسبت به سایر قطرها در جذب هیدروژن در مقیاس بالا بسیار مؤثرتر عمل می‌کنند.



شکل ۳-۲۰- ایزوترم جذب گاز H_2 در دمای (a) ۷۷ کلین و (b) ۲۹۸ کلین توسط MWCNT، MOF-5 و MOFMC [۷۸].

¹ Yang

خوشحال^۱ و همکاران [۷۹] سنتز MOF Cu-BTC (Copper (II) benzene-1,3,5-tricarboxylate) را به روش اولتراسونیک و ریفلاکس گزارش کرده‌اند. آن‌ها تأثیر دمای سنتز (۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ سانتی‌گراد) و میزان حلال (۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌لیتر DMF) بر ساختار و عملکرد ذخیره‌سازی H₂ توسط MOF‌های تولید شده را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها به‌منظور بررسی اثرات دما بر روی ساختارهای MOF، از روش اولتراسونیک و ریفلاکس جهت سنتز Cu-BTC استفاده کردند، که در آن، برخلاف روش هیدروترمال، فشار ثابت بود. دمای واکنش کم در این مطالعه (۸۰ سانتی‌گراد) درصد کریستالی شدن را افزایش می‌دهد، که در نهایت منجر به افزایش سطح ویژه (۱۳۸۷ مترمربع بر گرم) و حجم کلی منافذ می‌شود. به‌منظور بهینه‌سازی میزان حلال، آزمایش جذب H₂ با ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌لیتر DMF انجام شد. نتایج نشان داد که ذخیره‌سازی H₂ در فشار ۴۵ بار و دمای ۲۵ سانتی‌گراد برای ۵۰ و ۷۵ میلی‌لیتر DMF، به ترتیب برابر ۰/۲۷ درصد وزنی و ۰/۶۵ درصد وزنی بود. حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر از DMF تأثیر زیادی بر بهبود جذب H₂ نشان نداد. ترکیب حاصل در حجم ۷۵ میلی‌لیتر از DMF در دمای ۸۰ سانتی‌گراد نسبت به سایر شرایط واکنش، جذب بالاتری از H₂ (۰/۷ در ۴۵ بار و ۲۵ سانتی‌گراد)، از خود نشان داد که این امر مربوط به سطح ویژه و حجم منافذ بالا حاصل از این شرایط واکنش است. این مطالعه نشان داد که دمای واکنش و میزان حلال نقش بسزایی را در ساختار MOF حاصل و در نهایت ظرفیت جذب H₂ ایفا می‌کنند.

ایبارا^۲ و همکاران [۸۰] سنتز MOF‌های پایه اسکاندیوم تحت عناوین: $\{[Sc_2(BPTC)(OH)_2] \cdot (H_2O)_{1.25}\}$ (NOTT-400) و $\{[Sc(TDA)(OH)] \cdot (H_2O)_{2.6}\}$ (NOTT-401) را برای ذخیره‌سازی H₂ گزارش کردند. چگالی نسبتاً کم Sc(III) نسبت به Zn(II) یا Cu(II)، منجر به ثبات بیشتر چارچوب و افزایش عدد کوردیناسیون می‌شود. بلوک‌های ساختاری دو هسته‌ای از $[Sc_2(\mu_2-OH)(O_2CR)_4]$ در هر دو MOF مقاومت حرارتی بالایی از خود نشان داد و ساختار کریستالی چارچوب آن‌ها را تا دماهای ۳۵۰ و ۵۰۰ سانتی‌گراد به ترتیب برای NOTT-400 و NOTT-401 حفظ می‌کند. در ادامه، آزمایش جذب/وا جذب گاز N₂ (روش BET) برای تعیین مساحت سطحی MOF‌های حاصل انجام شد و مقادیر ۱۳۵۰ مترمربع بر گرم و ۱۵۱۴ مترمربع بر گرم به ترتیب برای سطح ویژه نمونه‌های NOTT-400 و NOTT-401 به دست آمد. میزان جذب H₂ در آن‌ها معادل ۲/۱۴ درصد وزنی برای NOTT-400 و ۲/۳۱ درصد وزنی برای NOTT-401 در دمای ۷۷ کلین و فشار ۱ بار گزارش شد. با افزایش فشار به ۲۰ بار جذب H₂ به ۳/۸۴ درصد وزنی و ۴/۴۴ درصد وزنی به ترتیب برای NOTT-400 و NOTT-401 افزایش یافت. این مطالعه، توانایی ذخیره‌سازی H₂ توسط سیستم‌های MOF بر پایه Sc(III) را نشان داد.

سومیدا^۳ و همکاران [۸۱] یک ترکیب MOF بر پایه آهن (FeBTT) سنتز کردند که در آن، BTT نشان دهنده 1,3,5-benzenetristetrazolate است. واکنش بین FeCl₂ و H₃BTT.2HCl در مخلوطی از DMF و DMSO منجر به تولید ساختار سه‌بعدی $Fe_3[(Fe_4Cl)_3(BTT)_8]_2 \cdot 22DMF \cdot 32DMSO \cdot 11H_2O$ شد. برای اندازه‌گیری میزان جذب گاز، ابتدا MOF حاصل توسط متانول در دمای ۱۳۵ سانتی‌گراد فعال شد. این مطالعه نشان داد که مراکز

¹ Khoshhal

² Ibarra

³ Sumida

فلزی باز روی سطح چارچوب، ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 را در دمای اتاق بهبود می‌بخشند. سطح ویژه MOF حاصل برابر ۲۱۹۵ مترمربع بر گرم گزارش شد. در فشار کم، ظرفیت جذب H_2 به میزان ۲/۳ درصد وزنی در ۷۷ کلوین و ۱/۶ درصد وزنی در ۸۷ کلوین بود، درحالی‌که در فشار بالا (۹۵ بار)، جذب H_2 معادل ۴/۱ درصد وزنی در ۷۷ کلوین و ۱/۰ درصد وزنی در ۲۹۸ کلوین گزارش شد. داده‌های مربوط به پراش و طیف‌سنجی نوترونی نشان داده‌اند که تعاملات قوی بین مراکز باز Fe^{2+} و H_2 به‌طور منطقی باعث ذخیره‌سازی H_2 در ۲۹۸ کلوین می‌شود. مراکز فلزی غیراشباع تولید شده در ساختارهای MOF و برهمکنش آن‌ها با مولکول‌های گاز عامل اصلی برای بهبود جذب H_2 است.

فعل‌وانفعالات دیگر، مانند انباشت الکترون‌های π (پیوند π)، تشکیل پیوند هیدروژنی یا برهمکنش‌های واندروالس نیز برای تقویت جذب مولکول‌های مهمان (گاز H_2) در بستر میزبان مهم است. در این راستا، شگل^۱ و همکاران [۸۲] اهمیت برهمکنش‌های مهمان-میزبان را برای ذخیره‌سازی H_2 در یک MOF پایه آلومینیوم $[Al_4(OH)_2(OCH_3)_4(O_2C-C_6H_3NH_2-CO_2)_3]$ یا اختصاراً CAU-1 شرح داده‌اند. در این ساختار، کوردیناسیون کامل یون‌های فلزی در یک هندسه هشت‌ضلعی به دست آمده و ذرات مهمان همان برهمکنش و محیط دیواره حفرات را تجربه می‌کنند. CAU-1 سطح ویژه‌ای معادل ۱۷۰۰ مترمربع بر گرم (روش Langmuir) و جذب H_2 برابر با ۴ درصد وزنی در ۷۰ کلوین و فشار ۱ بار را به نمایش گذاشت. این مطالعه استراتژی‌های مختلفی را برای بهبود تعامل مهمان-میزبان از قبیل اشباع، عامل‌دار کردن اتصال‌دهنده‌های آلی^۲ و زنجیره سازی^۳ ساختار MOF نشان داده است. به‌طور کلی، اتصال‌دهنده‌های آلی بر پایه کربوکسیلات در ساختارهای MOF مستعد شکست و تخریب در معرض هوا و آب هستند، حتی اگر چنین MOF‌هایی دارای ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 بالایی باشند، کاربرد محدودی برای ذخیره‌سازی هیدروژن دارند.

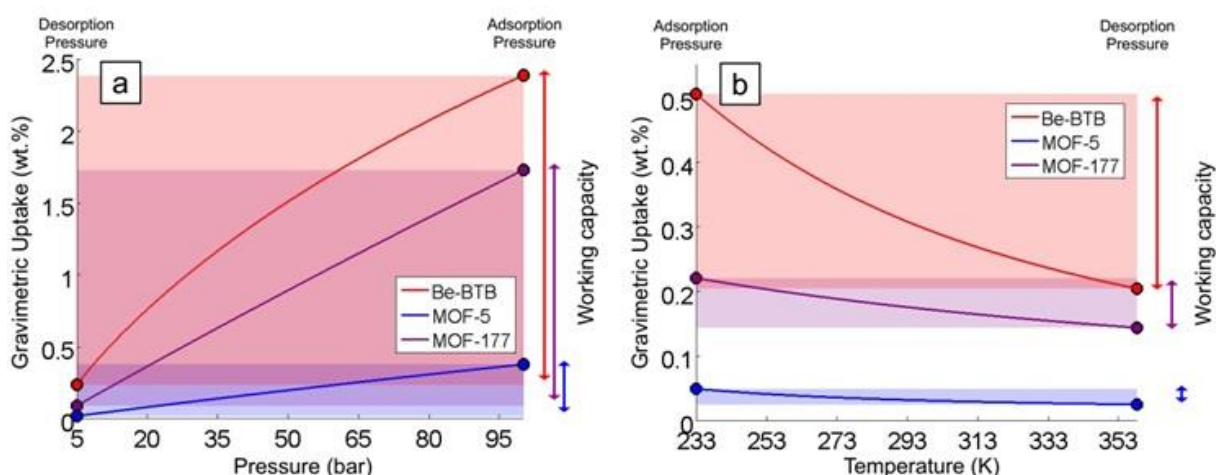
چوی^۴ و همکاران [۸۳] تحقیقاتی را در زمینه سنتز MOF‌های پایدار در معرض هوا، آب و سایر مواد شیمیایی به انجام رسانده‌اند. به این منظور، آن‌ها پیشنهاد دادند که لیگاند پیرازولات^۵ در یک MOF بر پایه Zn به شکل؛ $Zn(1,4-BDP) \cdot 2DEF \cdot H_2O$ قرار گیرد که در آن 1,4- H_2BDP نشان دهنده 1,4-benzenedi(4-pyrazolyl) است که به عنوان اتصال‌دهنده آلی عمل می‌کند. به دلیل ماهیت بازی‌تر پیرازول‌ها در مقایسه با اسیدهای کربوکسیلیک، MOF حاصل علاوه بر مقاومت در برابر بسیاری از حلال‌ها و آب قلیایی، از ثبات حرارتی بالاتری نیز برخوردار بود. پایداری حرارتی بالای ۵۰۰ سانتی‌گراد با پیرازولات‌ها یک مشاهده کم‌نظیر در MOF‌های حاوی کربوکسیلات است که به‌طور معمول بین ۲۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شوند. پس از حذف مولکول‌های حلال، سطح ویژه چارچوب حاصل ۱۷۱۰ مترمربع بر گرم گزارش شد. همچنین میزان جذب H_2 توسط MOF

¹ Schlegel² organic linker³ catenation⁴ Choi⁵ Pyrazolate

حاصل در فشار ۹۰۰ میلی‌متر مربع و دماهای ۷۷ کلوین و ۸۷ کلوین به ترتیب برابر ۱/۶ درصد وزنی و ۱/۰ درصد وزنی گزارش شد. نکته جالب این است که MOF حاصل حتی پس از عملیات حرارتی در آب جوش و به دنبال آن حذف مولکول‌های آب از ساختار، همچنان ظرفیت پایداری از ذخیره‌سازی H_2 را از خود به نمایش گذاشت. میزان جذب H_2 توسط این ساختار در فشارهای بالا (۴۰ بار) معادل ۴/۷ درصد وزنی گزارش شده است.

لیم^۱ و همکاران [۸۴] یک MOF بر پایه برلیوم به فرم Be-BTB (BTB = benzene-1,3,5-tribenzoate) برای ذخیره‌سازی H_2 در دمای اتاق طراحی کردند. این ساختار سطح ویژه‌ای معادل ۴۴۰۰ مترمربع بر گرم و ظرفیت جذب H_2 برابر با ۲/۳ درصد وزنی در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۱۰۰ بار از خود به نمایش گذاشت. این گروه همچنین Be-BTB را با سایر MOFها مقایسه کردند. جذب H_2 در وجود یا عدم وجود سایت‌های باز فلزی مقادیر متفاوتی گزارش شد. در دمای اتاق، برای جذب ضعیف (بدون سایت‌های باز فلزی)، جذب H_2 در همه فشارها با حجم منافذ دارای ارتباط بود، اما برای جذب قوی (با سایت‌های باز فلزی)، میزان جذب به فشار بستگی داشت. برای جذب‌های قوی، میزان جذب H_2 به صورت پیش رو با پارامترهای ساختاری و فرآیندی (فشارهای پایین: گرمای جذب، فشارهای متوسط: سطح ویژه، فشارهای بالا: حجم حفرات) در ارتباط بود.

مطالعات مدل‌سازی مشخص کرد که مخزن ذخیره‌سازی Be-BTB MOF بالاترین میزان انتقال انرژی به ازای واحد حجم و جرم را در مقایسه با توانایی ذخیره‌سازی سایر ترکیبات مانند MOF-5 و MOF-177 از خود نشان داده است (شکل ۳-۲۱).



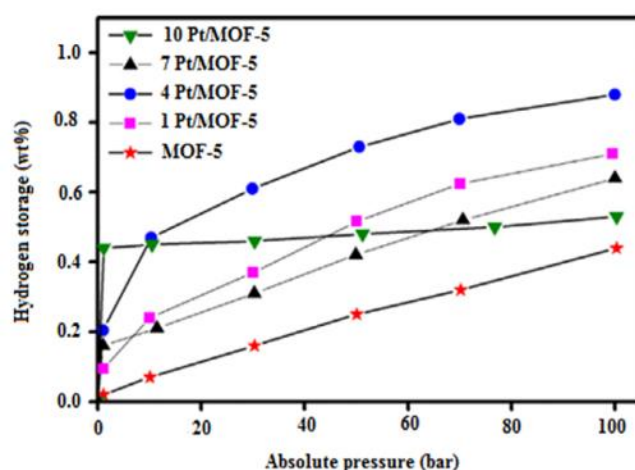
شکل ۳-۲۱- مقایسه میزان جذب H_2 در Be-BTB، MOF-5 و MOF-177 برای (a) جذب بهینه H_2 در ۲۳۳ کلوین برای یک فرآیند جذب با تغییرات فشار (b) جذب بهینه H_2 در فشار ۱۲ بار برای یک فرآیند جذب با تغییرات دما [۸۴].

به‌منظور بهبود قابلیت ذخیره‌سازی H_2 در دمای اتاق، کیم^۲ و همکاران [۸۵] MOF-5 را با نانوذرات Pt و کربن سیاه (carbon black) اصلاح کردند. کامپوزیت CB/Pt/MOF-5 دارای جذب H_2 معادل ۰/۶۲ درصد وزنی (دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۱۰۰ بار) بود که از میزان جذب MOF-5 خالص (۰/۴۴ درصد وزنی) بیشتر است. آنتالپی جذب

¹ Lim

² Kim

لازم برای ذخیره‌سازی کارآمد H_2 حدود ۳۰-۲۰ کیلوژول بر مول است. اگر مقدار آنتالپی جذب به‌ویژه در دمای اتاق کمتر از مقادیر بیان‌شده باشد، ابقای هیدروژن روی سطح MOF دشوار می‌شود. بدین منظور، این محققان کاتالیست فلزی Pt را جهت بهبود فرآیند اسپیل‌اور وارد ساختار MOF کردند. هیدروژن جدا شده در فرآیند اسپیل‌اور به سطح جاذب مهاجرت می‌کند. در ادامه، برای ایجاد مقاومت در برابر رطوبت، کربن سیاه آب‌گریز به ساختار اضافه شد. با بررسی مقادیر مختلف افزودن Pt (۱، ۴، ۷ و ۱۰ wt%) مشاهده شد که ترکیب 4wt% Pt/MOF-5 بالاترین ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 را نشان داد (شکل ۳-۲۲). سطح ویژه بالا و تسهیل اسپیل‌اور هیدروژن در کامپوزیت MOF-5/4wt% Pt سبب افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 در این ترکیب می‌شود.



شکل ۳-۲۲- ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 توسط کامپوزیت Pt/MOF-5 با مقادیر مختلف Pt [۸۵].

در زمینه مشابه، ادیکاری^۱ و همکاران [۸۶] ذخیره‌سازی H_2 را در ساختار MIL-53 (Cr) اصلاح شده با کربن فعال و پالادیم (Pd) گزارش کردند که ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 معادل ۱/۹۲ درصد وزنی در دمای ۷۷ کلوین و فشار ۶۰ بار از خود به نمایش گذاشت که نسبت به ظرفیت جذب MIL-53 (Cr) خالص (۱/۴۵ درصد وزنی) افزایش یافته است. دلیل افزایش جذب H_2 در MIL-53 (Cr) اصلاح شده این است که Pd سبب تسهیل اسپیل‌اور مولکول‌های هیدروژن می‌شود. این مطالعه همچنین به اهمیت فرایندهای ثانویه مانند کلسیناسیون و شستشو برای دستیابی به جذب بیشتر اشاره می‌کند، زیرا هر دو مرحله با از بین بردن ناخالصی‌ها، باعث کاهش جرم نمونه می‌شوند و در نتیجه سطح ویژه و حجم منافذ را افزایش می‌دهند.

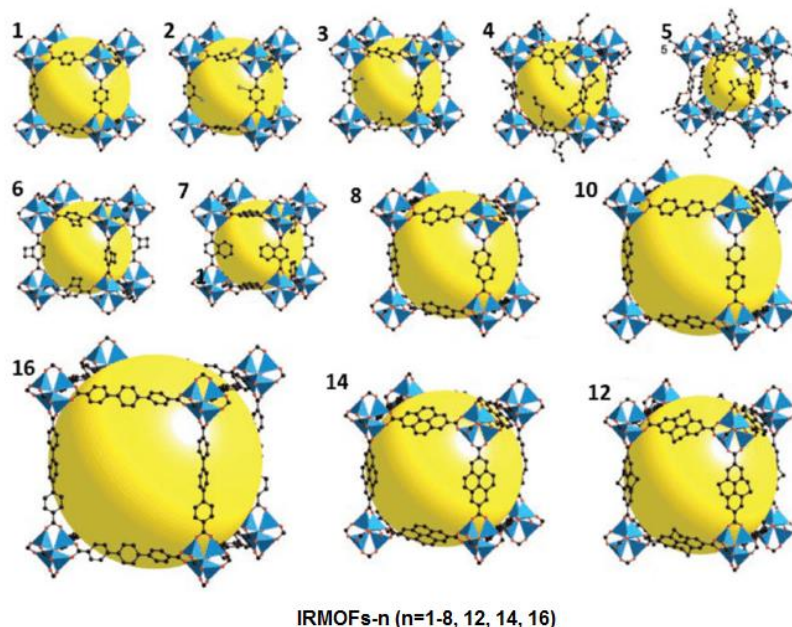
اوه^۲ و همکاران [۸۷] قابلیت ذخیره‌سازی H_2 توسط یک سری ایزوریتیکولار^۳ (افزایش حجم حفرات با تغییر نوع اتصال دهنده‌های آلی با حفظ شکل کلی چارچوب (شکل ۳-۲۳) از ساختارهای MOF-74 بر پایه Mg و Ni را گزارش کردند. نویسندگان با به‌کارگیری استراتژی تبادل (تعویض) لیگند، اقدام به افزایش ظرفیت جذب H_2 از طریق افزایش دهانه حفرات و سطح ویژه بدون از بین رفتن هرگونه کریستالینیتی ساختار کردند. جایگزینی

¹ Adhikari

² Oh

³ iso-reticular

لیگاندهای کوتاه با لیگاندهای بلندتر منجر به شکل گیری یک ساختار MOF بسط یافته با ابعاد حفرات طولیل شد، که جذب H_2 را افزایش می دهد. این مطالعه همچنین نشان داد که تعویض اتصال دهنده نه تنها سطح ویژه جذب را در ۷۷ کلون افزایش می دهد، بلکه دسترسی بیشتر مولکول های H_2 به سایت های باز فلزی و جذب آن ها در دمای اتاق را نیز فراهم می کند.



شکل ۳-۲۳- ساختارهای مختلف IRMOF با لیگاندهای آلی متفاوت [۸۷].

مواد و روش های سنتز، ویژگی های ساختاری، شرایط عملیاتی و ظرفیت های ذخیره سازی H_2 توسط شماری از MOF ها در جدول ۳-۴ ارائه شده است.

جدول ۳-۴- مواد و روش های سنتز، ویژگی های ساختاری، شرایط عملیاتی و ظرفیت های ذخیره سازی H_2 توسط شماری از MOF ها.

MOF	Materials and methods	BET surface area (m^2g^{-1})	Pore volume (cm^3g^{-1})	H_2 uptake (wt%)		Pressure		Ref.
				77K	298K	77K	298K	
MOF-5	inorganic $[OZn_4]^{6+}$ joined groups are to an octahedral array of $[O_2C-C_6H_4-CO_2]^{2-}$ (1,4-benzenedicarboxylate, BDC) groups	—	—	4.5	1.0	1 bar	20 bar	[48]

MOF-5	Theoretical calculation of Sc and Ti decorated MOF-5 through density functional theory (DFT)	—	—	—	5.81	—	20 bar	[58]
Pt/AC/IR MOF-8	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.19 g, 4 mmol) and 1,4-benzenedicarboxylic acid (0.34 g, 2 mmol) were dissolved in 40 ml of DMF	1021	0.39	—	1.8	—	100 bar	[59]
Pt/AC/MOF-177	1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl) benzene (H ₃ BTB) (0.2 g, 0.46 mmol) and Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.8 g, 2.68 mmol) were dissolved in 80 mL of N,N-diethylformamide (DEF)	3100	1.58	—	1.5	—	100 bar	[60]
LiCrw@Cr-MIL-101	chromium(III) nitrate nonahydrate (1.6 g, 4 mmol) and terephthalic acid (bdc, 0.656 g, 4 mmol) were added to 19.2 mL of deionized water followed by suspension in a 0.73 M solution of 18Crown6	2159	0.89	3.67	0.49	20 bar	100 bar	[62]
LiCrw@Fe-MIL-100	dissolving 0.478 g (2.41 mmol) of 2,5-dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylic acid (dobdc, Aldrich) and 2.378 g (81.77 mmol) of nickel nitrate hexahydrate (Aldrich) in 200 mL of N,N-dimethylformamide. followed by suspension in a 0.73 M solution of 18Crown6	742	0.39	1.4	0.35	20 bar	100 bar	[62]
LiCrw@Ni-MOF-74	Purchased then suspended in a 0.73 M solution of 18Crown6	595	0.23	1.09	0.22	20 bar	100 bar	[62]

LiCrw@ Ni- IRMOF- 74	dissolving (238.4 mg, 0.87 mmol) 3,3'-dioxido-1,1'-biphenyl-4,4'-dicarboxylate and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (168.7 mg, 0.58 mmol) in 20 ml of 1:1:1 dimethylformamide:terc-buthanol:water. followed by suspension in a 0.73 M solution of 18Crown6	1810	0.71	1.6	0.4	10 bar	100 bar	[63]
Co/Ni IRMOF- 74	dissolving (238.4 mg, 0.87 mmol) 3,30-dioxido-1,10-biphenyl-4,40-dicarboxylate (168.7 mg, (H ₂ DOPDC) and 0.58 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml of diethylformamide:ethanol:water (1:1:1 volumetric ratio)	1913	0.78	3.6	0.3	10 bar	100 bar	[64]
Li-RHA- MIL- 101(Cr)	incorporating rice husk ash (RHA) in situ during the synthesis of MIL-101	2942	1.53	2.65	0.49	1 bar	12 bar	[65]
$\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$	reaction of $\text{H}_4(\text{dobpdc})$ ($\text{dobpdc}^{4-} = 2,5\text{-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate}$;) with divalent metal salts, under solvothermal conditions utilizing various alcohol/amide solvent mixtures	3270	—	—	1.8	—	100 bar	[66]
Pd- AC/MOF -5	Terephthalic acid, triethylamine (TEA), dimethylformamide (DMF), chloroform, zinc acetate dihydrate, palladium chloride, activated carbin	1390	1.0	—	3.4	—	100 bar	[67]

Pt-MOFMC (Pt-MWCNTs-MOF-5)	190 mg of functionalized MWCNTs were dispersed in 120 ml of DMF solution and mixed with 20 ml of DMF solution containing pre-dissolved $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (26.5 mg). PtMWCNTs/DMF (10 mg/10 ml) was mixed with 30 ml of DMF containing pre-dissolved 0.156 g of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 0.033 g of H_2BDC	1692	0.84	1.89	1.25	1 bar	100 bar	[68]
$\text{Be}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{BTB})_4$ (BTB = 1,3,5-benzenetri benzoate)	heating a solution of beryllium nitrate and 1,3,5-benzenetri benzoic acid (H_3BTB) in a mixture of DMSO, DMF, and water at 130 °C for an extended period of 10 days	4030	—	9.2	2.3	100 bar	100 bar	[69]
$[\text{Co}_3(\text{ndc})_3(\text{dabco})]$ (dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) and ndc = 2,6-naphthalenedicarboxylate)	Solvothermal reactions $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.155 g, 0.53 mmol) and H_2ndc (0.116 g, 0.54 mmol) were dissolved in 10.0 mL of DMF. After adding dabco (0.020 g, 0.18 mmol) and o-xylene (5 mL), the mixture was stirred for 2h at room temperature	1502	0.82	2.45	0.89	1 bar	18 bar	[70]
$[\text{Cu}(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}]$	reactions of hydrated copper nitrate salt and excess H_2hfipbb in deionized water at 150 °C (H_2hfipbb = 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-bis(benzoic acid)	—	—	—	0.3	—	120 bar	[71]
Li-IRMOF-8	DFT calculation	—	—	10	4.5	100 bar	100 bar	[72]

Pt-MOF-177	0.26 mmol MOF-177 powder and 500 mg (1.6 mmol) [Me ₃ PtCp'] were placed in a two-chamber-tube separated by a glass frit and were kept at 35°C in a 5×10 ⁻⁵ mbar (diffusion pump) vacuum for 12 h.	867	0.39	—	2.5	—	144 bar	[73]
Pd-MOF-808	0.69 g ZrCl ₄ was dissolved in 30 mL CH ₃ -COOH (A) and 0.21 g BTC was dissolved in 30 mL DMF solution (B), (A), (B) and Pd nanoparticle dissolved in 5 mL DMF under ultrasound for 30 min in 100-mL three-necked flask, and reacted at 120 C for 48 h	863	0.45	8.11	2.59	40 bar	40 bar	[74]
MOF-650-B(OH) ₂ -Mg	DFT calculation	—	—	11	0.45	20 bar	20 bar	[75]
HKUST-1	cupric nitrate hemipentahydrate (6.0 g) , Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (4.0 g) in a 250 mL of solvent consisting of equal parts of ethanol and deionized water The resultant solution mixture was transferred into a 250 mL teflon-lined stainless steel autoclave kept at 110 C for 18 h	1055	0.07	1.95	0.47	1 bar	35 bar	[76]
Pt/GO/H KUST-1	Cu(NO ₃).5H ₂ O (2 g) and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC) (1 g) were dissolved in N,N-dimethylformamide (DMF, 17 mL) added to the solution with H ₂ PtCl ₆ and GO	848	0.33	1.8	0.8	1 bar	80 bar	[77]
CNT@M OF-5	a-MWCNTs/DMF (10 mg/10 mL) was mixed with 30 mL of DMF containing predissolved zinc nitrate tetrahydrate (0.156 g) and terephthalic acid (0.033 g),	2900	0.67	0.61	1.52	1 bar	95 bar	[78]
Cu-BTC	1.5 g copper (II) nitrate trihydrate and 1 g 1,3,5-benzenetricarboxylic acid	1387	0.56	—	0.7	—	45 bar	[79]

	(H ₃ BTC) were added to a 200 ml beaker containing 75 ml dimethylformamide (DMF) and The solution was then heated in 80 C in an oil bath at reflux condition for 12 h							
NOT-401	Solvothermal reactions of Sc(OSO ₂ CF ₃) ₃ ·xH ₂ O with or H ₂ TDA (thiophene-2,5-dicarboxylic acid) in a slightly acidified mixture of DMF/THF/H ₂ O	1514	0.66	4.44	–	20 bar	–	[80]
Fe-BTT	reaction between FeCl ₂ and H3BTT in a 3:1 mole ratio in a mixture of DMF and DMSO leads to the formation of Fe ₃ [(Fe ₄ Cl) ₃ (BTT) ₈] ₂ ·22DMF·3 2DMSO·11H ₂ O	2010	0.715	2.3	1.0	1 bar	95 bar	[81]
CAU-1	AlCl ₃ ·6H ₂ O with H ₂ N-H ₂ bdc/DMF	1700	0.52	4.0	–	1 bar	–	[82]
Zn(1,4-BDP)	A borosilicate tube (1.2 cm o.d. 15 cm length) was charged with Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ (120 mg, 0.33 mmol), 1,4-H ₂ BDP (60 mg, 0.29 mmol), and 2.0 mL of N,N0-diethylformamide (DEF)	1710	–	4.7	–	40 bar	–	[83]
Be-BTB	Numerical atomistic simulation	4400	1.5	6.8	2.3	100 bar	100 bar	[84]
CB/Pt/MOF-5	carbon black (0.15 g) and sucrose (0.8 g) in chloroform were mixed. Pt/MOF-5 (0.5 g) in chloroform was added to the mixture and heated at 200 C with stirring for 12h	1862	–	–	0.88	–	100 bar	[85]
Pd/AC-MIL 53(Cr)	4.0 g chromium(III) nitrate (Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O), 1.66 g terephthalic acid (HO ₂ C–(C ₆ H ₄)–CO ₂ H), 2.0 ml (40%) hydrofluoric acid (HF), and 50 ml H ₂ O were stirred, poured into a Teflonlined stainless steel autoclave and heated at 220 °C for 72 h	876	0.045	1.92	0.8	60 bar	60 bar	[86]
MOF-174-MG	225 ml DMF and 2.4 g Mg(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O (9.375 mmol) and 0.85 g 4-[2-(4-carboxy-3-hydroxy-phenyl)ethynyl]-2-hydroxy-benzoic acid (2.85 mmol) were added under stirring. mixture was heated to 120 C for 24 h	2465	–	4.33	0.15	20 bar	20 bar	[87]

۳-۳- چشم‌انداز و چالش‌ها

همان‌طور که بیان شد، MOF ها ساختارهای متنوعی دارند و از سطح ویژه و حجم حفرات بالایی برخوردارند و بنابراین می‌توانند به عنوان یک کاندیدای مناسب برای ذخیره‌سازی H_2 در نظر گرفته شوند. MOF های زیادی وجود دارند که از ظرفیت جذب بالای H_2 در دماهای پایین، به‌طورمعمول در ۷۷ K برخوردارند. با این حال، با افزایش دما تا دمای اتاق، ظرفیت‌های بالای جذب H_2 توسط MOF ها در دمای کرایوژنیک (فوق سرد) به طرز چشمگیری کاهش می‌یابد. این امر به این دلیل است که جذب H_2 در MOF ها از نوع جذب ضعیف فیزیکی است و انرژی برهمکنش بین مولکول‌های H_2 و چارچوب‌ها بسیار کم است.

با افزایش سطح ویژه، ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 نیز افزایش می‌یابد. یکی از راه‌های افزایش سطح ویژه، افزایش طول لیگاند‌های آلی در ساختار است. سنتز MOF ها با استفاده از سلول‌های واحد (بلوک‌های) آلی بسط یافته، سبب افزایش سطح ویژه می‌شود اما این چارچوب‌ها تمایل دارند بعد از حذف مولکول‌های حلال مهمان، متراکم و متلاشی شوند، که منجر به کاهش سطح یا حتی تشکیل یک ساختار غیر متخلخل می‌شود.

برای استفاده از یک MOF به عنوان ماده ذخیره‌ساز گاز هیدروژن، این ماده باید بتواند مقادیر زیادی H_2 را در دمای محیط در خود ذخیره کند. اهداف DOE برای سال ۲۰۲۰ میلادی برای سیستم‌های ذخیره‌ساز هیدروژن شامل ۵/۵ درصد وزنی و ۴۰ گرم بر لیتر به ترتیب برای ظرفیت ذخیره‌سازی جرمی و حجمی در شرایط عملیاتی محیطی و در فشار انتقال حداکثری ۱۰۰ اتمسفر است. برای دستیابی به این هدف، چارچوب باید آنتالپی جذب H_2 بالایی داشته باشد. محاسبات تئوری پیش‌بینی کرده است که برای ذخیره‌سازی گاز H_2 در فشار حدود ۳۰ بار و آزادسازی در فشار در حدود ۱/۵ بار ماده مورد نظر باید دارای گرمای ایزواستریک جذب H_2 در محدوده ۲۵-۱۵ کیلوژول بر مول باشد. اما تاکنون بیشتر MOF های متخلخل گزارش شده دارای گرمای ایزواستریک جذب H_2 در محدوده ۲۵-۱۵ کیلوژول بر مول هستند.

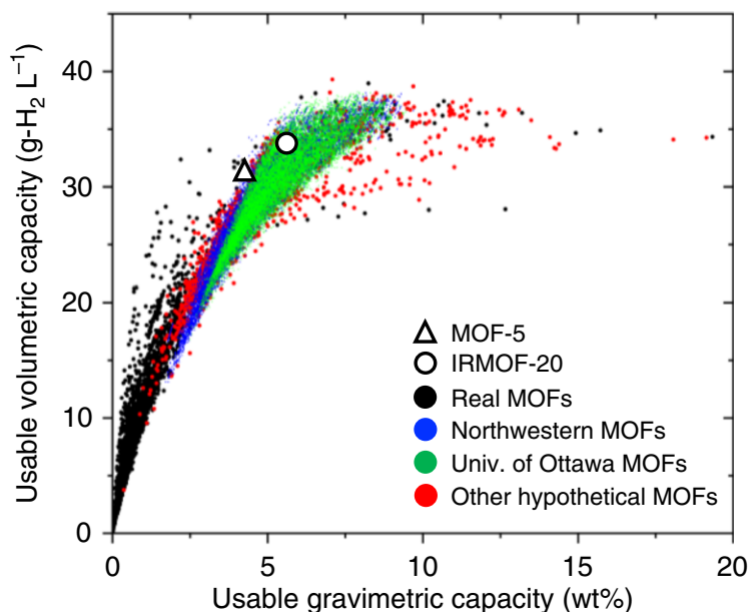
برای افزایش انرژی برهمکنش بین مولکول‌های H_2 و سطح MOF، که به آن Q_{st} نیز گفته می‌شود، روش‌های مختلفی مانند ایجاد سایت‌های باز فلزی، محدود کردن اندازه حفرات، زنجیره سازی MOF ها، عامل دار کردن لیگاندها، افزودن یون فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی، دوپینگ با یون‌های فلزی و رسوب دادن نانوذرات Pd یا Pt در ساختار MOF ها به کار گرفته شده است. حضور نانو ذرات Pd یا Pt به‌طور قطع ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 در دمای اتاق را افزایش می‌دهد، اما مشکلاتی از قبیل کاهش حجم حفرات و سطح ویژه، ناشی از مسدود شدن حفرات توسط نانوذرات تعبیه شده، و همین‌طور حساس شدن نسبت به هوا، ایجاد می‌شود. با این حال، دوپینگ MOF ها با کاتالیزورها هنوز یک روش مؤثر برای افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای محیط است زیرا جذب H_2 در حضور کاتالیزورهای فلزی به فرم هیدروژن اتمی به‌جای هیدروژن مولکولی انجام می‌شود، که آنتالپی جذب زیادی بسیار بیشتر از ۲۰ کیلوژول بر مول را فراهم می‌کند. برای دستیابی به ظرفیت‌های بالای ذخیره‌سازی H_2 در دمای اتاق، MOF نه‌تنها باید دارای گرمای ایزواستریک جذب بالایی باشد، بلکه باید سطح ویژه و حجم حفرات بسیار بالایی نیز داشته باشد. MOF هایی با گرمایی ایزواستریک جذب نسبتاً بزرگ گزارش شده‌اند با این حال، سطح ویژه

و حجم حفرات آن‌ها برای ذخیره‌سازی مقدار زیاد H_2 بسیار کم بوده است [۵۵]. به این منظور نیاز است که یک استراتژی سنتز به‌منظور ساخت یک MOF با سطح ویژه و سطح برهمکنش بسیار زیاد و درعین حال حجم مرده پایین، توسعه یابد.

باید به خاطر داشت که کشف یک MOF با سطح ویژه بالا و انرژی جذب بالای H_2 در دمای اتاق، لزوماً امکان استفاده از آن به عنوان ماده ذخیره‌ساز H_2 را تضمین نمی‌کند. اگر قرار است یک MOF به‌صورت صنعتی مورد استفاده قرار گیرد، باید در شرایط عمومی کار پایدار بوده و نسبت به رطوبت، هوا و سایر ناخالصی‌های گازی، بی‌اثر باشد. بسیاری از MOF ها، به‌ویژه MOF های بر پایه Zn(II)-carboxylate، در تماس با کمترین میزان رطوبت هوا ناپایدار هستند و زمانی که در معرض رطوبت قرار بگیرند تمایل به جذب مقادیر بسیار کمتری از گاز H_2 را دارند، زیرا پل‌های فلزی-کربوکسیلات ضعیف در MOF ها به‌راحتی توسط رطوبت جدا می‌شوند. برای MOF های حاوی سایت‌های باز فلزی، قرار گرفتن در معرض رطوبت منجر به کوئوردیناسیون با مولکول‌های آب موجود در هوا می‌شود که میزان جذب H_2 را کاهش می‌دهد. برخی از MOF ها نیز در اثر رطوبت به دلیل لیگاندهای ناپایدار تجزیه می‌شوند. معمولاً MOF ها در برابر اسیدها و بازها ناپایدار هستند و بلافاصله تجزیه می‌شوند. تحقیقات نشان می‌دهد که ZIF ها نسبت به MOF های تهیه شده از اسیدهای کربوکسیلیک، نسبت به رطوبت و سایر شرایط سخت نسبتاً پایدارند [۸۸]. همچنین ممکن است پایداری به یون‌های فلزی به‌کاررفته در سنتز MOF ها مربوط باشد، بنابراین باید یک MOF بر پایه یک فلز مناسب پیدا کرد. MOF های ساخته شده از یون‌های مختلف فلزی متعلق به گروه ۱ تا ۴ جدول تناوبی و همچنین سایر یون‌های فلزات واسطه که معمولاً مورد استفاده قرار نگرفته‌اند باید آماده شوند و پایداری آن‌ها در برابر رطوبت بررسی شود. نشان داده شده است که MOF های سنتز شده از لیگاندهای حاوی گروه‌های عاملی آب‌گریز و همچنین آن دسته از MOF ها که پس از سنتز، توسط گروه‌های عاملی آب‌گریز اصلاح شده‌اند، مقاومت بیشتری در برابر آب از خود نشان می‌دهند [۸۹ و ۹۰]. بنابراین، هنگام طراحی MOF ها، باید در نظر داشت که باید پیوندهای قوی بین لیگاند و فلز ایجاد شود تا MOF بتواند در برابر رطوبت پایدار باشد و همچنین طی فرآیند انحلال کامل جهت ایجاد سایت‌های باز فلزی، بدون فروپاشی چارچوب، از نظر حرارتی پایدار باشد. همچنین باید سعی شود هزینه کل تولید MOF در مقیاس بالا با استفاده از مواد اولیه قابل‌دسترس به‌جای استفاده از لیگاندهایی که به سنتز آلی چندمرحله‌ای نیاز دارند، کاهش یابد. توسعه MOF ها به عنوان مواد ذخیره‌ساز هیدروژن که اهداف DOE را برای یک سیستم عملیاتی ذخیره‌سازی هیدروژن برآورده می‌کند، هنوز با چالش‌های جدی در طراحی و سنتز همراه است. انتظار می‌رود که MOF های بسیار پایدار که دارای سطح ویژه و حجم حفرات بالایی هستند، با شمار زیادی از سایت‌های باز فلزی و کاتالیزورهای فلزی برای اسپیل‌اور هیدروژن، نتایج مثبتی را برای ذخیره‌سازی H_2 در دمای محیط فراهم کنند.

همان‌طور که اشاره شد، MOF-5 اولین چارچوب فلزی-آلی مورد استفاده در ذخیره‌سازی هیدروژن است. ظرفیت ذخیره‌سازی مناسب H_2 در مقایسه با سایر ساختارهای MOF (شکل ۳-۲۴) [۹۱]، روش‌های سنتز آسان و مواد اولیه در دسترس با قیمت نسبتاً پایین، MOF-5 را تبدیل به یکی از گزینه‌های مناسب و جذاب برای سنتز و ارزیابی و بهبود ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن می‌کند. برای همین منظور، در مرحله اول پروژه حاضر، سنتز ساختار MOF-5،

بررسی ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن و روش‌های اصلاح و بهبود آن و مقایسه مقادیر بدست آمده با ظرفیت‌های گزارش شده در مقالات مختلف مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت. در بخش ۳-۴، انواع روش‌های سنتز ساختار MOF-5 به مختصر شرح داده شده است و در انتها مناسب‌ترین روش برای سنتز این ساختار پیشنهاد شده است.



شکل ۳-۲- مقایسه ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن برای طیف وسیعی از MOF ها [۹۱].

۳-۴- روش‌های سنتز چارچوب فلزی-آلی MOF-5

۳-۴-۱- مقدمه

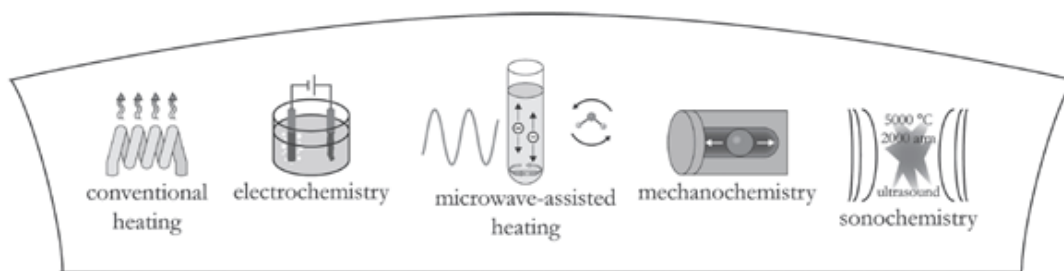
ساختار نهایی و خواص چارچوب‌های فلزی-آلی وابسته به دو فاکتور عمومی مواد اولیه (یون (کلاسترهای) فلزی و لیگاندهای آلی) و فرآیند سنتز هستند: روش‌های سنتز MOF ها به اختصار در شکل ۳-۲۵ آمده است. این روش‌ها شامل، سولووترمال، الکتروشیمی^۱، میکروویو^۲، مکانوشیمیایی^۳ و فراصوت^۴ می‌باشد [۹۲].

¹ Electrochemical

² Microwave

³ Mecanochemical

⁴ Sonochemical



شکل ۲۵-۳۳: روش‌های سنتز MOF [۹۲].

بیشترین سنتز MOF ها، سنتز بر پایه فاز مایع می‌باشد، به گونه‌ای که نمک فلزی و محلول‌های حاوی لیگاند با یکدیگر مخلوط شده و یا حلالی را به یک مخلوطی از نمک فلز و لیگاند جامد داخل شیشه آزمایش اضافه می‌گردد. انتخاب یک حلال مناسب برای واکنش‌های فاز مایع بر اساس معیارهای مختلفی از جمله واکنش‌پذیری، حلالیت، پتانسیل کاهشی و ثابت پایداری آن بررسی می‌شود. حلال همچنین نقش مهمی را در تعیین پارامترهای ترمودینامیکی و انرژی فعال‌سازی برای یک واکنش خاص ایفا می‌کند. علاوه بر سنتزهای فاز مایع، تحقیقات بر روی سنتزهای فاز جامد به دلیل آسان بودن و سریع تر بودن این روش‌ها، همچنان ادامه دارد اما سنتزهای فاز جامد همواره با مشکلاتی از قبیل ایجاد تک کریستال‌ها در حین سنتز و در نتیجه نبودن نظم کریستالی در ساختار نهایی می‌شوند که این مشکل به سادگی در فاز مایع قابل حل می‌باشد. روش نفوذ بخار آرام^۱ (اختلاط مستقیم^۲) یک فرآیند منظم کریستالینه می‌باشد که تاکنون از آن برای سنتز بسیاری از کریستال‌های MOF استفاده شده است. اگرچه سنتزهای معمول MOF ها شامل روش‌های سولواترمال می‌باشد، ولی سایر روش‌ها مثل میکروویو، الکتروشیمیایی، مکانوشیمیایی و سونوشیمیایی نیز برای سنتز MOF های مختلفی به کار برده شده است در ادامه روش‌های سنتز به صورت جداگانه شرح داده شده است [۹۳].

۲-۴-۳- سنتز سولواترمال (هیدرو)ترمال

واکنش‌های سولواترمال درون مخزن‌هایی تحت فشار تولیدی بالا، حاصل از نقطه جوش حلال اتفاق می‌افتند. در بیشتر موارد، حلال‌های آلی با دمای جوش بالا برای واکنش‌های سولواترمال استفاده شده است که بیشترین حلال‌های استفاده شده، فرم آمید دی متیل^۳، فرم آمید دی اتیل^۴، استون آیتریل^۵، استون^۶، اتانول^۷، متانول^۸ و سایر

^۱ Slow Evaporation diffusion

^۲ Direct-mixing

^۳ dimethyl formamide

^۴ diethyl Formamide

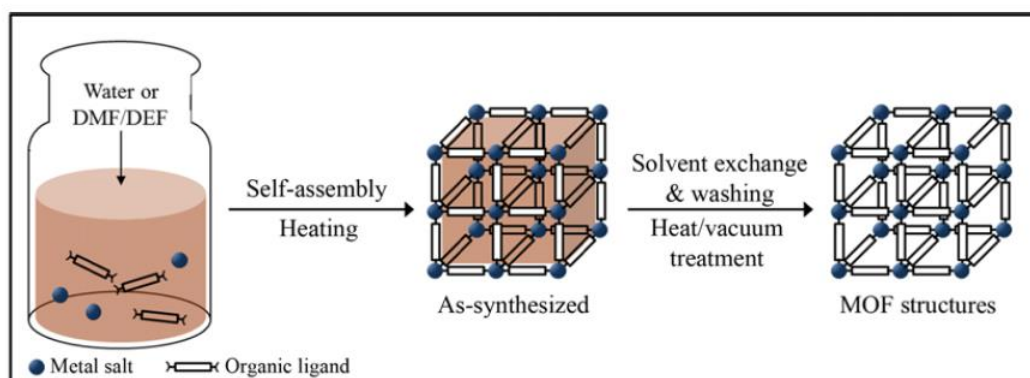
^۵ acetonitrile

^۶ acetone

^۷ ethanol

^۸ methanol

حلال ها می باشند. در این روش ابتدا با نسبت های مشخص، اجزای تشکیل دهنده ساختار را با یکدیگر مخلوط کرده و با استفاده از اتوکلاو^۱ در دما و زمان مشخص بلورهای مورد نظر را سنتز می کنیم. این روش از بهترین روش ها جهت سنتز تک بلور^۲ می باشد. عملی که در داخل اتوکلاو انجام می شود به این صورت است که در ابتدا با افزایش دما اجزای موجود در داخل اتوکلاو شروع به واکنش با یکدیگر می کنند و واحدهای ساختاری اولیه را به وجود می آورند. با افزایش تعداد این واحدهای اولیه یک حالت فوق اشباع در داخل محلول تشکیل می شود که شروع هسته زایی در داخل محلول به حساب می آید، مرحله بعد از هسته زایی، رشد هسته خواهد بود. هر چه هسته زایی کمتر باشد تعداد بلورها کم ولی اندازه بزرگتری خواهند داشت. بهترین بلورها با خواص یکسان زمانی به دست می آیند که مراحل هسته زایی و رشد به صورت جداگانه انجام شوند. شکل ۳-۲۶ فرآیند سولوووترمال را به صورت شماتیک نشان می دهد. از مزایای این روش می توان به کنترل دقیق شکل و ساختار محصول و همچنین تولید تک بلور برای شناسایی اشاره کرد، معایب این روش زمان طولانی سنتز و عدم تولید MOF های خالص در مقیاس صنعتی می باشد [۹۴].



شکل ۲۶-۳۳- روش سنتز سولوووترمال MOF [۹۴].

با استفاده از روش سولوووترمال MOF-5 سنتز شده است [۷۸ و ۹۵-۱۰۰]، در تحقیق لی^۳ و همکاران [۹۵] برای سنتز MOF-5 با روش سولوووترمال از مواد اولیه $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، 1,4-benzenedicarboxylic acid (H_2BDC)، N,N-dimethylformamide (DMF) و triethylamine (TEA) استفاده شد. ابتدا $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و H_2BDC در DMF حل شد. سپس محلول به داخل اتوکلاو با محفظه تفلون منتقل شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در حرارت ۳۷۳ کلوین حرارت داده شد. محصولات واکنش در دمای اتاق خشک شده و مواد جامد توسط سانتریفیوژ جمع آوری و با DMF شسته و در دمای اتاق خشک شدند. لی و همکاران دریافتند که مزیت روش سولوووترمال در بلورینگی بالاتر MOF-5 نهفته است. این روش می تواند میهمانان آلی را به طور کامل از بین ببرد و یک چارچوب متخلخل تولید کند. نمونه های MOF-5 سنتز شده ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن بالایی (۳/۶ درصد وزنی در فشار ۱/۷۴ مگاپاسکال و دمای ۷۷ کلوین) از خود نشان دادند. نتایج نشان می دهد که سطح ویژه و

¹ Autoclave

² Single crystal

³ Li

حجم منافذ مواد MOF-5 با ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن آنها ارتباط دارد. در تحقیق دیگر [۹۶] نشان داده شد که با فرآیندهای پیوسته سولوترومال^۱ می توان MOF-5 را در مقیاس صنعتی سنتز کرد. در سال ۲۰۱۱ یانگ^۲ و همکارانش [۹۷] MOF-5 اصلاح شده با متیل را با روش سولوترومال سنتز کردند و نشان دادند که ساختار بلوری MOF-5 نسبت به وجود آب (رطوبت محیط) بسیار حساس است و قابلیت جذب هیدروژن را مختل می کند. که با معرفی متیل آبگریز (CH_3)، حساسیت ساختار، بدون کاهش ظرفیت جذب هیدروژن به میزان قابل توجهی نسبت به رطوبت کاهش می یابد. همچنین نشان دادند که ظرفیت جذب هیدروژن MOF-5 اصلاح شده با متیل می تواند پس از ۴ روز در معرض هوای محیط بازیابی شود و حتی پس از ۸ روز قرار گرفتن در معرض هوای محیط ظرفیت جذب هیدروژن تنها ۳۵ درصد کاهش یافته است. در تحقیقی که توسط فنگ^۳ و همکاران [۹۸] انجام شد، توانستند MOF-5 نفوذی مزومتخلخل را توسط سنتز سولوترومال تهیه کنند و اثرات سایز تخلخل را بر روی پایداری حرارتی و ظرفیت جذب هیدروژن بررسی کردند. نتایج نشان داد که دمای تجزیه حرارتی MOF-5 سنتز شده ۴۶۵ درجه سانتی گراد بود و ظرفیت ذخیره هیدروژن در دمای ۷۷ کلوین و فشار زیر ۱ اتمسفر به ۱/۸۶ درصد وزنی رسید. مشخص شد که ساختار نفوذی، پایداری حرارتی مواد را افزایش می دهد، و همچنین نفوذ و مزوحفرات بین بلوری می توانند ذخیره هیدروژن MOF-5 را که در فشار کم تهیه شده است، افزایش دهند. یانگ^۴ و همکارانش [۷۸] برای غلبه بر مشکلات ناپایداری MOF در برابر رطوبت محیط و همچنین ظرفیت پایین ذخیره سازی هیدروژن در دمای ۲۹۸ کلوین، یک کامپوزیت از نانولوله های کربنی چند جداره اصلاح شده (MWCNTs) و $\text{MOF-5}[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3; \text{bdc} = 1,4-$ [benzenedicarbocylate] (MOFMC) سنتز کردند. MOFMC های بدست آمده دارای ساختار بلوری و مورفولوژی مشابه با MOF-5 خالص بودند، اما سطح ویژه لانگمویر^۵ بسیار بیشتری را به نمایش گذاشتند (از ۲۱۶۰ به ۳۵۵۰ مترمربع بر گرم افزایش یافته)، حدود ۵۰ درصد افزایش در ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن (از ۱/۲ تا ۱/۵۲ درصد وزنی در دمای ۷۷ کلوین و فشار ۱ بار و از ۰/۳ تا ۰/۶۱ درصد وزنی در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۹۵ بار)، و در حضور رطوبت محیط بسیار پایدارتر می باشد.

۳-۴-۳- سنتز به کمک حرارت دهی مایکروویو

در این روش از امواج مایکروویو برای اعمال گرما و پیش برد واکنش استفاده می شود. مطابق روش هیدروترومال در این روش بعد از مخلوط کردن اجزای واکنش با نسبت های دلخواه تحت امواج مایکروویو تشکیل خواهد شد. در این روش حتما باید حلال قطبی باشد، تا سبب عبور امواج مایکروویو در داخل محلول شود و شرایط را برای سنتز بلور فراهم می کند. علاوه بر تبلور شدن سریع، مزایای دیگر این روش می توان به توزیع باریک اندازه ذرات، خلوص

¹ continuous solvothermal processes

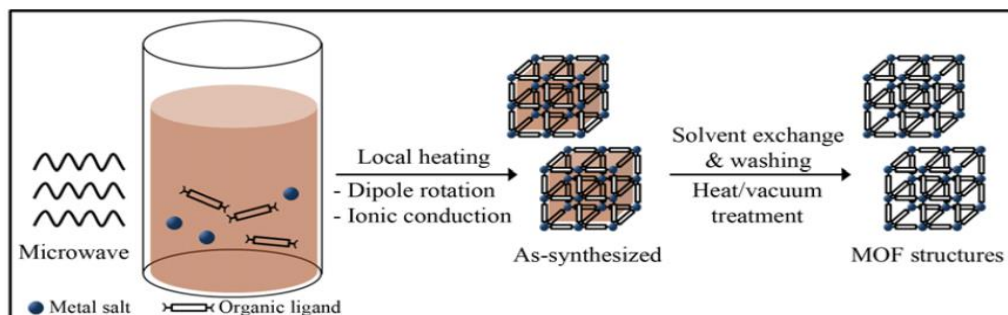
² Yang

³ Feng

⁴ Yang

⁵ Langmuir

بالای محصولات و کنترل مورفولوژی اشاره کرد. اندازه ذرات به وسیله کنترل غلظت مواد اولیه قابل نوسان است. اندازه یکنواخت ذرات تولید شده به روش میکروویو را به توانایی تابش میکروویو به آغاز شکل‌گیری هسته در سراسر حجم محیط واکنش نسبت می‌دهند؛ زیرا در میکروویو فرآیند هسته زایی، یک فرآیند همگن بر دیواره‌های ظرف است. شکل ۳-۲۷ فرآیند سنتز میکروویو را نشان می‌دهد [۹۴].



شکل ۲۷-۳۳ روش سنتز به کمک حرارت دهی میکروویو [۹۴].

محققین توانستند که MOF-5 را با استفاده از امواج میکروویو سنتز کنند [۱۰۵-۱۰۱]. یوو^۱ و همکارانش [۱۰۱] تولید غشای پیوسته MOF-5 را از طریق یک روش رشد ثانویه گزارش کردند. لایه های بذری متراکم MOF-5 بر روی زیر لایه های α -آلومینای متخلخل به سرعت و با استفاده از روش رسوب گرمایی ناشی از میکروویو (MITD) آماده شدند. لایه های بذری MOF-5 برای رشد سپس به صورت سالوترمالی تحت اصلاح قرار گرفتند تا به غشاهای پیوسته MOF-5 تبدیل شوند. در تحقیق دیگر [۱۰۲] MOF-5 را با روش سنتز سالوترمال از طریق حرارت دهی میکروویو با استفاده از ۱-متیل-۲-پیرولیدون به عنوان حلال سنتز کردند. اثرات سطح توان میکروویو، زمان تابش، دما، غلظت حلال و ترکیب زیرلایه بر روی تبلور و مورفولوژی محصول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد، تحت یک مجموعه بهینه از شرایط سنتز، بلورهای مکعبی یکنواخت با اندازه متوسط ۲۵-۲۰ میکرومتر و سطح ویژه لانگمویر ۳۰۰۸ متر مربع بر گرم در زمان ۳۰ دقیقه تولید شدند. بلانیتا^۲ و همکارانش [۱۰۳] با استفاده از سنتز به کمک میکروویو تحت فشار اتمسفر، MOF-5 ریز متخلخل با سطح ویژه وسیع سنتز کردند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و ساختاری آن شبیه به خصوصیات MOF-5 سنتز شده توسط روش سالوترمال است. در این روش مخلوط واکنش، حاصل از مخلوط کردن محلول $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۰/۹ گرم، ۳ میلی مول) در دی متیل فرم آمید (DMF) (۵۰ میلی لیتر) با محلول اسید ترفتالیک ۹۸ درصد (۰/۱۶۹ گرم، ۰/۱ میلی مول) در DMF (۴۸ میلی لیتر) و H_2O (۲ میلی لیتر) در محفظه تفلون بارگیری شد. فاکتور پرشدگی پالس میکروویو ۴۰ درصد، دما و زمان فرآیند به ترتیب ۸۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۱۰ ثانیه تنظیم شد. سپس تابش

¹ Yoo

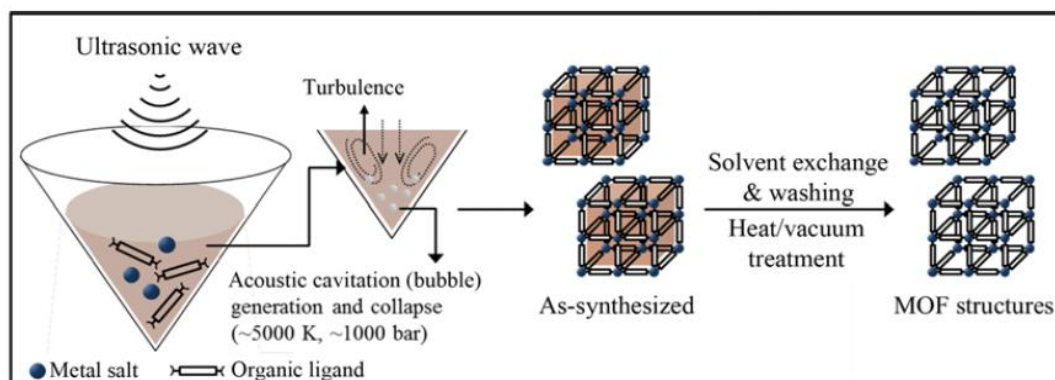
² BLĂNIȚĂ

مایکروویو آغاز شد. پس از اتمام فرآیند، مخلوط اجازه داده شد تا در دمای اتاق خنک شود و درون فلاسک تحت اتمسفر آرگون منتقل شد. تمام مراحل بعدی با استفاده از حلال های بدون آب در محیط خنثی انجام شد. پس از فیلتر حلال، جامد باقیمانده شش بار با DMF بدون آب شسته شد، و هر بار اجازه داده شد تا جامد به مدت ۱۲ ساعت در DMF غوطه ور باقی بماند. سپس DMF فیلتر شد و ماده جامد با CH_2Cl_2 بدون آب با همان روش DMF شسته شد. پس از شستشوی نهایی CH_2Cl_2 ، حلال فیلتر شد و حلال های باقیمانده تحت خلاء دینامیک (۳ ساعت در ۵۰ درجه سانتی گراد و ۳ ساعت در ۱۰۰ درجه سانتی گراد) خارج شدند. در تحقیق دیگر [۱۰۴] چارچوب فلز-آلی (MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$) را با استفاده از سنتز سالوترمال تحت تابش مایکروویو، و به دنبال آن تعویض حلال برای بهبود ثبات مولکولی در دمای بالا تهیه کردند. نتایج نشان دادند که MOF-5 سنتز شده دارای ظرفیت جذب حداکثر ۳/۸ درصد وزنی CO_2 در فشار محیط و تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد است. بورگاز^۱ و همکاران [۱۰۵] MOF-5 در حضور تری اتیل آمین (TEA) از طریق روش اولتراسونیک (US) و تابش مایکروویو (MW) تهیه شد. زمان انجام واکنش (حدوداً ۲ دقیقه) و بازده بالا (حدوداً ۹۵ درصد) بود. مساحت سطح MOF-5 برابر ۱۲۰۳ متر مربع بر گرم بود. نتایج نشان دادند، نانوذرات MOF-5 خالص به شکل کروی است و اندازه آن ها در محدوده ۸۰-۲۰ نانومتر بود.

۴-۳- سنتز سونوشیمیایی

سونوشیمی فرآیندی است که در آن مولکول ها به دلیل استفاده از تابش فراصوت در ناحیه بین ۲۰ کیلوهرتز و ۱۰ مگاهرتز دچار تغییرات شیمیایی می شوند [۱۰۲]. در این روش از امواج فراصوت جهت سنتز بلورها استفاده می شود. امواج فراصوت مشابه امواج مکانیکی دارای دو ناحیه منبسط و منقبض هستند، هنگامی که یک موج فراصوت به مولکول های حلال برخورد می کند، در این ناحیه منقبض مولکول های حلال به یکدیگر نزدیک شده و برعکس در ناحیه منبسط مولکول های حلال از یکدیگر جدا می شوند و چون سرعت جدا شدن مولکول های حلال در این ناحیه منبسط در کسری از نانوثانیه انجام می شوند، نیروهای بین مولکولی در بین این مولکول های حلال از بین رفته و مولکول حلال از فاز مایع وارد فاز گاز شده و تولید اولین حباب ها در داخل محلول شده، با شروع موج دوم امواج فراصوت حباب های دیگر هم تشکیل شده که در نهایت این حباب ها به یکدیگر متصل شده و بعد از رشد می ترکند که ترکیدن این حباب ها انرژی لازم را جهت رشد بلورها به وجود می آورند. تشکیل و فروپاشی حباب های تشکیل شده بعد از اعمال فراصوت (که حفره های صوتی نامیده می شوند) ایجاد دمای بسیار بالا (۵۰۰۰ کلوین) و فشار (۱۰۰۰ بار) در نقطه تشکیل شده می کند که در نتیجه آن کریستال های مطلوبی ایجاد می شود. در این روش علاوه برافزایش و یکنواخت کردن هسته زایی، یک کاهش در زمان تبلور و توزیع باریک اندازه ذرات را می توان مشاهده کرد [۹۲]. مراحل سنتز سونوشیمیایی در شکل ۲۸-۳ نشان داده شده است [۹۴].

¹ Burgaz



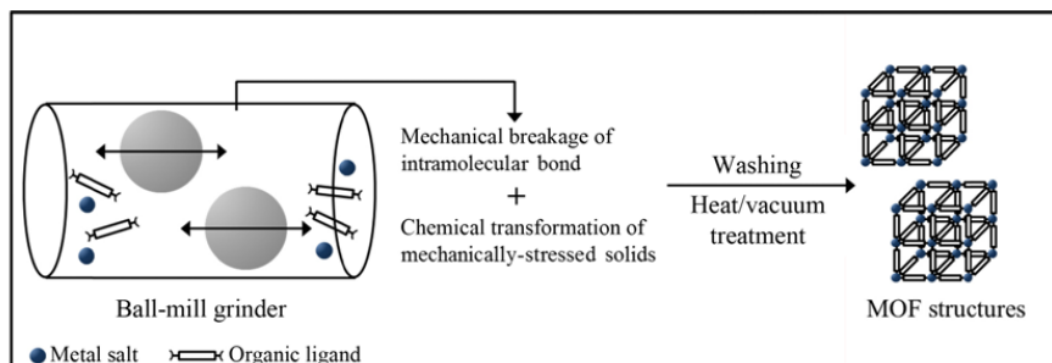
شکل ۲۸-۳۳- روش سنتز سونوشیمیایی [۹۴].

کریستال‌های MOF-5 در محدوده اندازه ذرات ۲۵-۵ میکرومتر در مدت زمان ۳۰ دقیقه با استفاده از حلال ۱-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) توسط روش سونوشیمیایی گزارش شده است. مزیت این روش از سنتز استفاده از NMP اقتصادی به عنوان حلال برای سنتز MOF-5 به جای DEF است که می‌تواند در تولید در مقیاس صنعتی مفید باشد. سنتز سونوشیمیایی MOF-5 فواید بسیاری از جمله: تجهیزات ارزان‌تر از روش مایکروویو، مصرف برق بسیار کم و زمان سنتز بسیار کوتاه دارد [۱۰۶].

۵-۴-۳- سنتز مکانوشیمیایی

در این روش از نیروهای مکانیکی برای تامین انرژی فعال‌سازی واکنش استفاده می‌شود، در واقع از نیروهای مکانیکی برای شکستن پیوندهای درون مولکولی استفاده می‌شود. از مزایای این روش می‌توان به بازده محصول بیشتر، زمان کوتاه‌تر برای سنتز، عدم نیاز به حلال و یا حرارت دادن اضافی برای تولید محصول، کارایی بالاتر در استفاده از مواد اولیه مناسب و صرفه‌جویی در انرژی را نام برد، اما با استفاده از این روش نمی‌توان تک‌بلورهای مناسب جهت تعیین ساختار را به‌دست آورد [۱۰۷]، شکل ۳-۲۹ سنتز مکانوشیمیایی را نشان می‌دهد [۹۴]. روش مکانوشیمیایی در دمای اتاق و بدون حلال انجام می‌شود، یعنی نیازی به استفاده از حلال‌های آلی نمی‌باشد که این خود دلیلی برای سبز بودن این روش می‌باشد. در روش مکانوشیمی تلاش می‌شود از واکنشگرهایی با نقطه ذوب پایین و نمک‌های فلزی با آنیون‌های پایه مانند استات استفاده شود، که استیک اسید به عنوان محصول جانبی درون حفره‌ها به راحتی با حرارت می‌تواند حذف شود. در بسیاری از موارد از اکسیدهای فلزی به جای نمک‌های فلزی به عنوان مواد واکنشگر استفاده شده است، که مزیت این کار تولید فقط آب به عنوان محصول جانبی است، که با حرارت دادن به راحتی می‌توان آن را حذف کرد [۹۲]. در برخی موارد از مقدار کمی حلال نیز استفاده می‌شود که این روش "ساییدن به کمک حلال"^۱ نامیده می‌شود. مزیت این روش تسریع واکنش مکانوشیمیایی به دلیل افزایش تحرک واکنش‌دهنده‌ها در سطوح مولکولی می‌باشد. حلال همچنین می‌تواند به عنوان عامل تشکیل دهنده ساختار عمل کند [۱۰۸].

¹ Liquid-assisted grinding (LAG)

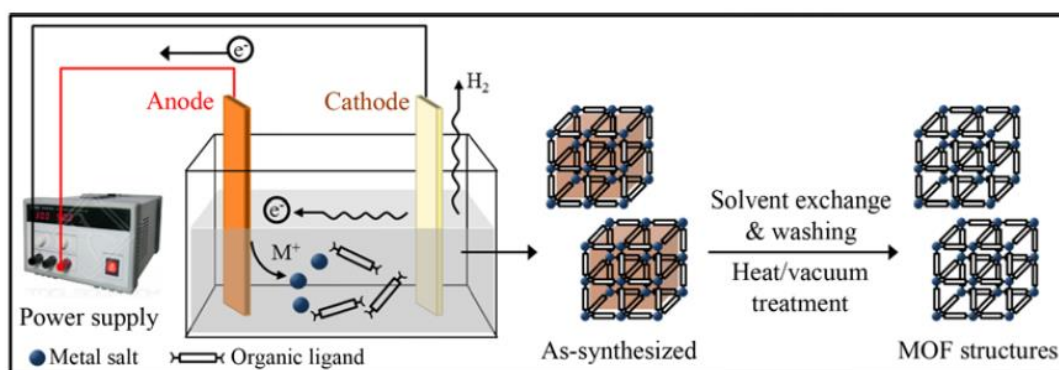


شکل ۲۹-۳۳- روش سنتز مکانوشیمیایی [۹۴].

برای سنتز چارچوب فلز-آلی MOF-5 با سطح ویژه ۳۴۶۵/۹ متر مربع بر گرم از روش مکانوشیمیایی استفاده شد. در این تحقیق اثرات پارامترهایی مانند فعال‌سازی حلال‌ها، نسبت فلز/ لیگاند، سرعت و زمان آسیاکاری به دقت مورد مطالعه قرار گرفت و از MOF-5-B بهینه شده برای بررسی خصوصیات جذب آلکان‌های خطی ($C_1 - nC_7$) استفاده شد. شرایط بهینه سازی سنتز مکانوشیمیایی MOF-5 به شرح زیر بود: آسیاب کردن مخلوط واکنش‌دهنده با ترکیب مولی ($[Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/H_2BDC]$ 3:1) به مدت ۶۰ دقیقه در ۱۱۰۰ دور بر دقیقه [۱۰۹].

۳-۴-۶- سنتز الکتروشیمیایی

اگرچه احتمال تولید تعداد زیادی از MOF‌های کریستالی در شرایط معتدل و معمولی با تغییر PH یا حلال در دمای اتاق وجود دارد، اما برای کاربردهای خاص و به منظور دستیابی به ساختارهای قابل بازیافت، نیاز به توسعه روش‌های سنتز سریع و معتدل می‌باشد که روش الکتروشیمیایی بدون نیاز به نمک‌های فلزی و با تولید پیوسته‌ی کریستال‌های MOF یک پیشرفت مهم در فرآیندهای تولید صنعتی می‌باشد [۱۱۰ و ۱۱۱]. در روش الکتروشیمی به جای استفاده از نمک فلزی از الکتروود فلزی استفاده می‌شود و عملاً الکتروود فنا شونده نقش پیش ماده فلزی را برای ما بازی می‌کند. در روش الکتروشیمی کنترل ولتاژ و جریان مدار بسیار در تعیین ساختار نهایی اهمیت خواهد داشت و بهینه کردن این عوامل بیشترین تاثیر در ساختار بلور بدست آمده خواهند داشت. پارامترهای دیگری مانند حلال، الکترولیت و دما نیز در سنتز تاثیرگذار خواهند بود. از مزایای این روش می‌توان به سنتز سریع در دماهای پایین (نسبت به روش‌های سنتز معمول) و عدم استفاده از نمک‌های فلزی و در نتیجه آن عدم نیاز به حذف آنیون‌هایی مانند NO_3^- و Cl^- از محیط واکنش، اشاره کرد. شکل ۳-۳۰-۳ فرآیند سنتز الکتروشیمی را نشان می‌دهد [۹۴].



شکل ۳-۳۰- روش سنتز الکتروشیمی [۹۴].

از روش الکتروشیمی برای سنتز MOF-5 استفاده شد. در این تحقیق اسید ترفتالیک (H_2BDC ، ۰/۵ گرم، ۳ میلی مول) در ۴۵ میلی لیتر DMF حل شد. سپس هگزا‌هیدرات نیترات روی ($[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ۱/۳ گرم، ۴ میلی مول) به محلول اضافه شد تا به عنوان محیط رسا عمل کند. پس از افزودن مایع یونی (کلرید ۱-بوتیل-۳-متیل آمیدازولیوم (Bmim) (۲/۵ گرم)) به محلول، مخلوط با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سنتز الکتروشیمیایی با استفاده از منبع برق جریان مستقیم (DC) با روی پولیش داده شده به عنوان آند و یک ورق تیتانیوم به عنوان کاتد و چگالی جریان ۰/۰۲۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع آغاز شد. با ادامه واکنش، ماده لخته‌دار سفید رنگی مشاهده شد. پس از ۲ ساعت، محصول ابتدا فیلتر و با DMF (۲ بار) و سپس با کلروفرم (۲ بار) شسته شد. نمونه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در خشک‌کن خشک شد [۱۱۲].

۷-۴-۳- روش نفوذ بخار آرام

روش بخار آرام یک روش رایج در سنتز MOFها می‌باشد که اغلب به هیچ انرژی خارجی برای واکنش نیاز نمی‌باشد. اگرچه گاهی اوقات این روش به خاطر اینکه در دمای اتاق انجام می‌شود مورد توجه قرار می‌گیرد ولی چون زمان انجام فرآیند نسبت به سایر روش‌های معمول زیاد می‌باشد، توسعه نیافته‌اند. در این روش اغلب در دمای اتاق یک محلول از مواد اولیه توسط بخار همان حلال غلیظ می‌شود. بعضی وقت‌ها از ترکیبی از حلال‌ها برای افزایش حلالیت واکنش‌گرها استفاده می‌شود که می‌توان با کاهش نقطه جوش حلال‌ها و در نتیجه بخار سریع‌تر، سرعت فرآیند را افزایش داد [۹۴ و ۱۱۳]. تحقیقاتی در زمینه سنتز MOF-5 به روش نفوذ بخار آرام انجام شده است [۱۱۶-۱۱۴]. در تحقیقی که توسط ساها^۱ و همکارانش [۱۱۴] انجام شده است، سه نمونه MOF-5 با دی‌متیل فرامید (DFM) به عنوان حلال و روش‌های اندکی متفاوت از هم سنتز شدند، ساختار فازی و ترکیب شیمیایی مشابه، ساختارهای کریستالی متنوع، ویژگی‌های مختلف منافذ و عملکرد مختلف جذب هیدروژن را نشان دادند. نتایج نشان داد، درجه بالاتر بلورینگی در مواد MOF-5 باعث ایجاد جاذب‌های بهتر با اندازه بلور بزرگتر، سطح ویژه بالاتر، توزیع یکنواخت اندازه منافذ، ظرفیت جذب هیدروژن بیشتر و سرعت نفوذ هیدروژن سریعتر در جاذب‌های MOF-5 می‌شود.

¹ Saha

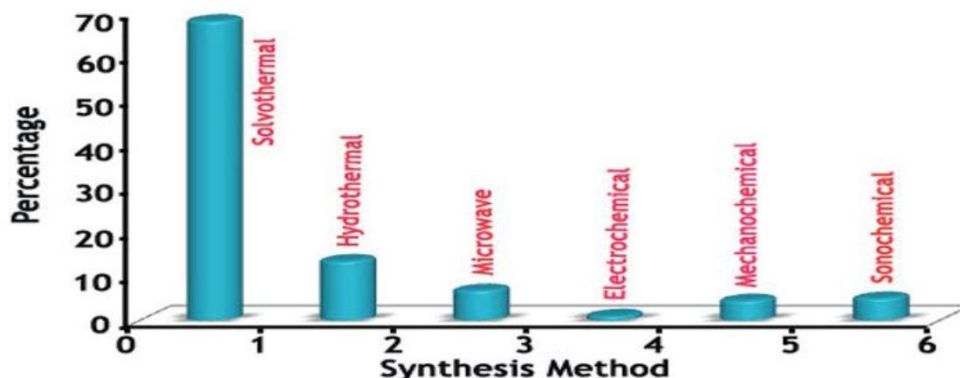
بهترین نمونه MOF-5 سنتز شده در این تحقیق (MOF-5 (γ)) دارای سطح ویژه لانگمویر ۱۱۵۷ متر مربع بر گرم بود، که می تواند ۰/۵ درصد وزنی هیدروژن را در دما ۷۷ کلوین و فشار ۸۰۰ میلی متر جیوه جذب کند و سرعت نفوذ هیدروژن به داخل کریستال MOF-5، $2/3 \times 10^{-9}$ سانتی متر مربع بر ثانیه بود. روش چنگ^۱ و همکارانش [۱۱۵] برای سنتز MOF-5 به صورت ذیل بود: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و H_2BDC در دمای اتاق و شرایط محیط در DMF حل شد و سپس محلول در یک بشر بزرگ قرار داده شد. TEA را در یک بشر کوچک قرار داده و آن را در مرکز بشر بزرگ قرار دادند. بشر بزرگ سیل شده و در دمای اتاق در شرایط ساکن قرار گرفت. سرانجام محصولات سفید با سانتریفیوژ جمع آوری و با DMF شسته شدند، سپس در دمای ۳۷۳ درجه سانتی گراد خشک شدند. همان سنتز با افزودن مقدار کمی H_2O_2 به محلول DMF حاوی H_2BDC و $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ تکرار شد و TEA به آرامی به داخل محلول نفوذ داده شد. نتایج نشان داد، توانایی ذخیره هیدروژن MOF-5 سنتز شده با H_2O_2 به دلیل کیفیت متفاوت نمونه ها بهتر از MOF-5 سنتز شده بدون H_2O_2 است. MOF-5 ظرفیت ذخیره هیدروژن ۲/۹۶ درصد وزنی را در دمای ۷۷ کلوین و فشار ۱/۴۵ مگاپاسکال از خود نشان می دهد. در یکی از جدید ترین تحقیقات انجام شده، بیسرسیچ^۲ و همکاران [۱۱۷] با استفاده از کامپوزیت سازی MOF-5 با پلیمر پلی آنیلین^۳ به ساختاری با سطح ویژه بسیار بالا (۲۷۰۰ مترمربع بر گرم) دست یافتند. انتظار می رود این ساختار با اصلاح شیمیایی مناسب توسط نانوذرات فلزی، گزینه مناسبی برای ذخیره سازی هیدروژن در دمای اتاق باشد.

همانطور که در ابتدای فصل گفته شد دو فاکتور: مواد اولیه (یون (کلاسترهای) فلزی و لیگاندهای آلی) و فرآیند سنتز بر ساختار نهایی و خواص چارچوب های فلزی آلی تأثیر گذار هستند. بنابراین می توان گفت با توجه به هدف نهایی، روش سنتز انتخاب می شود. در جدول ۳-۵ مزایا و معایب روش های سنتز به طور خلاصه بیان شده است [۹۳]. شکل ۳-۳۱ نموداری از درصد چارچوب های فلزی آلی سنتز شده با روش های مختلف را نشان می دهد [۱۱۸].

¹ Cheng² Biserčić³ polyaniline

جدول ۳-۵- مزایا و معایب روش‌های سنتز [۹۳].

Synthetic method	Advantages/disadvantages
Slow diffusion	↑ It allows, normally, the preparation of MOFs as large single-crystals (fundamental for X-ray diffraction studies); ↑ Ambient conditions (e.g., pressure and temperature) or low temperatures are usually employed; ↓ Very slow process, taking several days, weeks or even months; ↓ Preparation of small amounts of the desired materials.
Hydro(solvo)thermal	↑ Large operating temperature regime (i.e., between 80 and 250 °C); ↑ Possibility to perform heating and cooling temperature ramps to help crystal growth; ↑ Easy industrial transposition; ↓ Implies high costs to purchase pressure-sealed metal vessels and heating ovens; ↓ High energy consumption; ↓ Reactions take from few to several days.
Electrochemical	↑ Used for the industrial production of the HKUST-1 MOF material (under the name Basolite™ C300); ↑ Fast, clean synthetic approach; ↓ Besides the preparation of HKUST-1 no other MOFs have been reported using this method.
Mechanochemical	↑ Solvent-free synthetic method; ↑ Pressure and temperature are not required, being only used mechanochemical force; ↓ Difficult to isolate single-crystals for X-ray diffraction studies; ↓ Secondary phases are usually obtained.
Microwave-assisted heating	↑ Simple and energy efficient approach; ↑ Reduction of crystallization times and improvement of yields; ↑ Possibility to control morphology, phase selectivity and particle distribution; ↑ Easy variation and close control of the reaction parameters; ↓ Difficult to isolate large single-crystals; ↓ No easy and quick industrial implementation.
Ultrasonic	↑ Efficient in the isolation of phase-pure materials; ↑ Homogeneous particle size and morphology in short periods of time; ↑ Suitable method for the preparation of nano-sized MOFs; ↓ Ultrasound waves can break crystallites hindering the formation of large single-crystals for X-ray diffraction studies.



شکل ۳۱-۳۳- درصد چارچوب‌های فلزی- آلی سنتز شده با روش‌های مختلف [۱۱۸].

تحقیقات زیادی در زمینه سنتز و ارزیابی ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن و بهبود آن در ساختار MOF-5 انجام شده است (جدول ۳-۶). دو روش اصلی برای سنتز ترکیب MOF-5 وجود دارد؛ روش اختلاط مستقیم و روش سولوترمال [۱۱۹]. در روش اختلاط مستقیم، ۰/۶۲ گرم از $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به همراه ۰/۱۶ گرم از (1,4-DMF (N,N-dimethylformamide) ۲۰ میلی لیتر به صورت کامل در ۱۱ میلی لیتر TEA به صورت تدریجی به محلول حین هم زدن اضافه می‌شود و به مدت ۲ ساعت حل می‌شود.

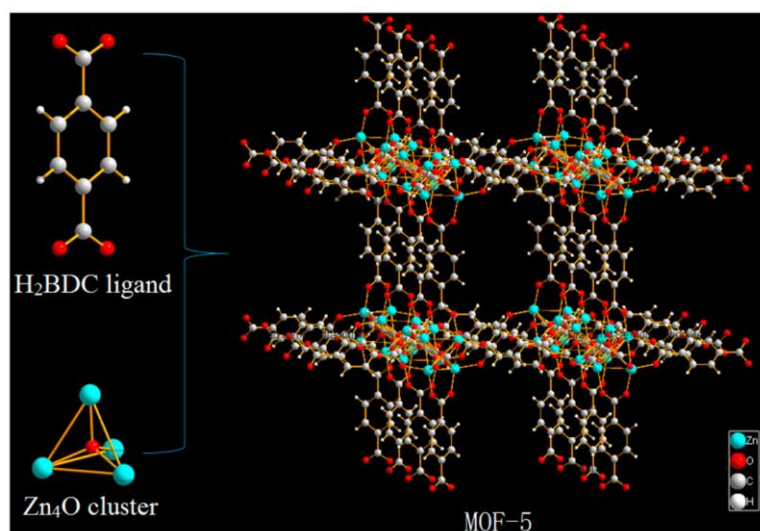
تحت هم زدن در دمای اتاق نگهداشته می‌شود. سپس رسوبات جامد حاصل توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری و به‌خوبی با DMF و CHCl_3 شسته و به مدت سه روز در CHCl_3 غوطه‌ور شده و حلال هر روز تعویض می‌شود. در ادامه، حلال CHCl_3 تخلیه شده و رسوبات به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ سانتی‌گراد تحت خلاء خشک می‌شوند و سپس ذرات به دست آمده در خشک‌کن نگهداری می‌شوند.

جدول ۳-۶- ظرفیت‌های ذخیره‌سازی گزارش شده برای شماری از ترکیبات MOF-5.

MOF	Materials and methods	BET surface area (m^2g^{-1})	Pore volume (cm^3g^{-1})	H_2 uptake (wt%)		Pressure		Ref.
				77K	298K	77K	298K	
MOF-5	inorganic $[\text{OZn}_4]^{6+}$ joined groups are to an octahedral array of $[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]^{2-}$ (1,4-benzenedicarboxylate, BDC) groups	—	—	4.5	1.0	1 bar	20 bar	[48]
MOF-5	Theoretical calculation of Sc and Ti decorated MOF-5 through density functional theory (DFT)	—	—	—	5.81	—	20 bar	[58]
Pd-AC/MOF-5	Terephthalic acid, triethylamine (TEA), dimethylformamide (DMF), chloroform, zinc acetate dihydrate, palladium chloride, activated carbon	1390	1.0	—	3.4	—	100 bar	[67]
Pt-MOFMC (Pt-MWCNTs-MOF-5)	190 mg of functionalized MWCNTs were dispersed in 120 ml of DMF solution and mixed with 20 ml of DMF solution containing pre-dissolved $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (26.5 mg). PtMWCNTs/DMF (10 mg/10 ml) was mixed with 30 ml of DMF containing pre-dissolved 0.156 g of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 0.033 g of H_2BDC	1692	0.84	1.89	1.25	1 bar	100 bar	[68]

CNT@MOF-5	a-MWCNTs/DMF (10 mg/10 mL) was mixed with 30 mL of DMF containing predissolved zinc nitrate tetrahydrate (0.156 g) and terephthalic acid (0.033 g),	2900	0.67	0.61	1.52	1 bar	95 bar	[78]
CNT@MOF-5	a-MWCNTs/DMF (10 mg/10 mL) was mixed with 30 mL of DMF containing predissolved zinc nitrate tetrahydrate (0.156 g) and terephthalic acid (0.033 g),	2900	0.67	0.61	1.52	1 bar	95 bar	[78]
CB/Pt/MOF-5	carbon black (0.15 g) and sucrose (0.8 g) in chloroform were mixed. Pt/MOF-5 (0.5 g) in chloroform was added to the mixture and heated at 200 C with stirring for 12h	1862	–	–	0.88	–	100 bar	[85]

در روش سولوترمال، مقادیر حلال و لیگاندهای آلی بدون تغییر باقی می‌ماند و محلول حاوی واکنش دهنده‌ها به یک اتوکلاو از جنس فولاد زنگ نزن با لایه داخلی تفلونی منتقل شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۳۰ سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. سپس به صورت طبیعی تا دمای اتاق سرد می‌شود. مانند روش قبل، رسوبات جامد حاصل توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری و به خوبی با DMF و CHCl_3 شسته شده و به مدت سه روز در CHCl_3 غوطه‌ور می‌شوند و بقیه مراحل مانند روش قبل صورت می‌پذیرد. ساختار مولکولی MOF-5 در شکل ۳-۳۲ نشان داده شده است [۱۱۹].



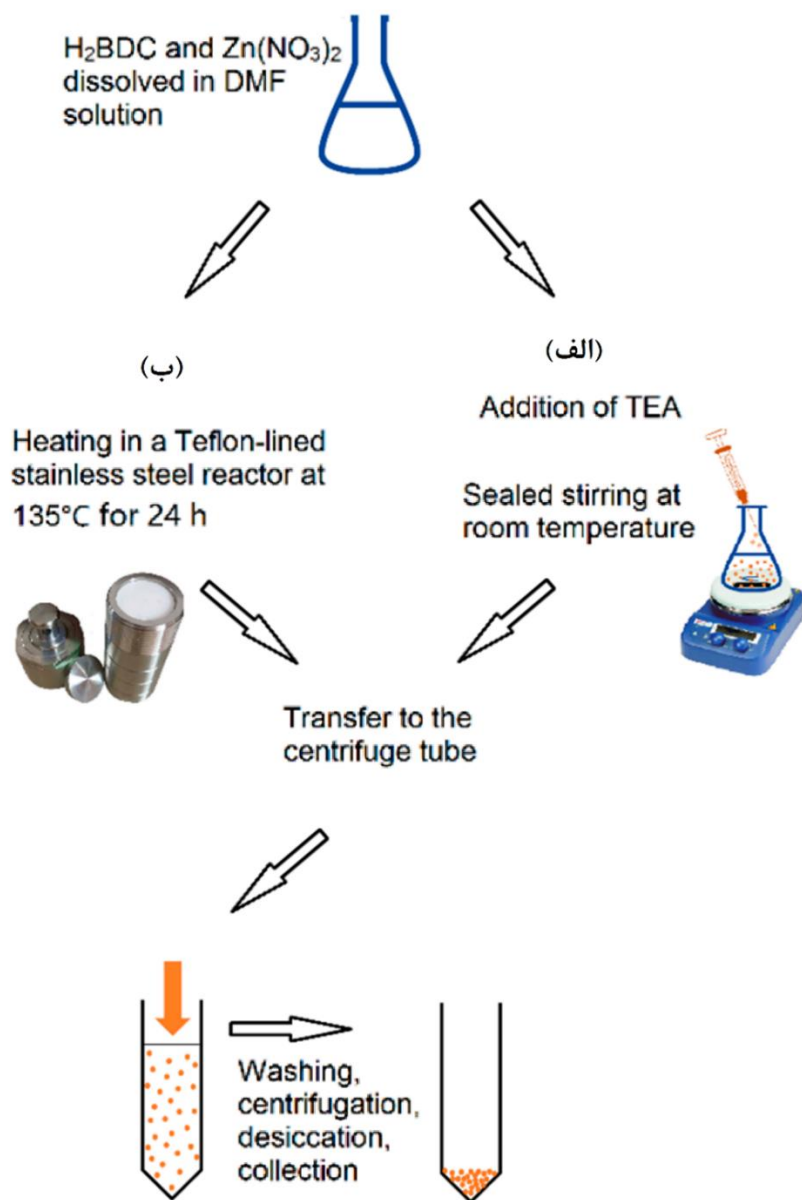
شکل ۳-۳۲- شماتیک ساختار مولکولی MOF-5 [۱۱۹].

یک روش مرسوم برای سنتز MOF-5، روش سنتز سولوترمال با حلال DMF به‌صورت زیر است [۶۷]: ابتدا ۴ میلی‌مول (۱/۱۹ گرم) از $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ به همراه ۲ میلی‌مول (۰/۳۴ گرم) از H_2BDC (1,4-benzenedicarboxylic acid) در ۴۰ میلی‌لیتر DMF (N,N-dimethylformamide) در دمای اتاق تحت هم‌زدن شدید حل می‌شود. سپس سه قطره از محلول آبی H_2O_2 (۳۰ درصد وزنی) به آن اضافه می‌شود. محلول فوق به یک اتوکلاو از جنس فولاد زنگ‌نزن با لایه داخلی تفلونی منتقل می‌شود و در دمای حدود ۱۰۰ سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات سولوترمال قرار داده می‌شود. در ادامه، محصولات واکنش در دمای اتاق خنک شده و مواد جامد توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری و با DMF شسته و در دمای اتاق خشک می‌شود. برای رسیدن به شرایط بهتر سنتز و ترکیبی با خلوص بیشتر، می‌توان محلول حاصل را به‌جای عملیات سولوترمال تحت فیلتراسیون مکرر و شستشوی کامل با DMF برای چند بار قرار داد که در اثر آن محصول سفید رنگی به دست می‌آید. محصول به دست آمده، ابتدا در دمای اتاق به مدت حدود ۶ ساعت گاز زدایی می‌شود، سپس با سرعت پایین تا ۱۸۰ سانتی‌گراد گرم شده و در این دما به مدت ۱۲ ساعت تحت گاز زدایی در خلاء نگه‌داشته می‌شود. می‌توان ساختار، خواص و قابلیت جذب هیدروژن در این ترکیب را با استفاده از افزودنی‌هایی نظیر تری اتیل آمین (TEA)، نانولوله‌های کربنی و فلزاتی نظیر Pt بهبود بخشید.

۵-۳- نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، می‌توان بیان داشت که نیاز به انرژی به‌صورت روزافزون در حال افزایش است و هیدروژن، به عنوان یک حامل پاک با دانسیته انرژی بالا، قابلیت تولید از منابع انرژی تجدیدپذیر را داراست و یکی از بهترین راه‌های ذخیره‌سازی انرژی از این منابع به شمار می‌رود. ذخیره‌سازی کارآمد هیدروژن به‌صورت ایمن و اقتصادی، اصلی‌ترین چالش در بکارگیری انرژی هیدروژنی است. انواع سیستم‌های مرسوم ذخیره‌سازی هیدروژن شامل ذخیره‌سازی کمپرس شده گازی (CGH_2)، هیدروژن مایع (LH_2) و ذخیره‌سازی توسط جاذب‌های جامد است. به دلیل برخی از مشکلات عملی مانند ملاحظات ایمنی (برای مهار فشار زیاد در سیستم‌های گازی) و مشکلات جوشیدن و تبخیر (برای ذخیره‌سازی حالت مایع)، روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن بر پایه جاذب‌های جامد که دارای مشکلات اشاره شده نمی‌باشند، در این زمینه مطرح شده‌اند. سیستم‌های ذخیره‌سازی جامد بر پایه ترکیبات MOF به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد از جمله: سطح ویژه بالا (تا حدود ۶۰۰۰ مترمربع بر گرم)، ساختار کریستالی ویژه با کانال‌های مولکولی راه به در، امکان بهینه‌سازی خواص فیزیکی و شیمیایی با تغییر در نوع لیگاند‌های آلی و روش سنتز و همچنین سینتیک سریع جذب و واجذب گاز هیدروژن، به میزان زیادی مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است و پیشرفت‌های زیادی در این زمینه حاصل شده است. در میان چارچوب‌های فلزی-آلی، MOF-5 ساختار شناخته‌شده‌ایست که تحقیقات زیادی در زمینه سنتز و ارزیابی ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن توسط آن انجام شده است و به دلایل مختلفی از جمله: ظرفیت ذخیره‌سازی مناسب، روش‌های سنتز آسان و مواد اولیه در دسترس با

قیمت نسبتاً پایین، به عنوان یک ماده جاذب مناسب برای ذخیره‌سازی هیدروژن مطرح شده است. به همین دلیل، سنتز این ساختار و بررسی ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن و روش‌های اصلاح و بهبود آن در این پروژه مورد توجه قرار گرفته و به عنوان اولین پروژه جاذب هیدروژن در پژوهشگاه تعریف شده است که برای سنتز این ترکیب، دو روش اختلاط مستقیم و روش سولوترمال به صورت شکل زیر پیشنهاد می‌گردد.



شکل ۳-۳۳- فلوچارت سنتز MOF-5 به دو روش؛ (الف) اختلاط مستقیم، (ب) سولوترمال [۱۱۹].

✓ مراجع:

- [1] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, "Review of fossil fuels and future energy technologies," *Futures*, vol. 69, pp. 31–49, 2015.
- [2] M. R. H. Ritchie, "Energy - Our World in Data." [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/energy>.
- [3] M. R. H. Ritchie, "Fossil Fuels - Our World in Data." [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>.
- [4] A. Almerini, "Fossil Fuels Pros and Cons - SolarReviews." [Online]. Available: <https://www.solarreviews.com/blog/fossil-fuels-pros-and-cons>.
- [5] O. Ellabban, H. Abu-Rub, and F. Blaabjerg, "Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 748–764, 2014.
- [6] A. G. Olabi, "Energy quadrilemma and the future of renewable energy," *Appl. Energy*, vol. 108, pp. 1–6, 2016.
- [7] H. E. Murdock *et al.*, "Renewables 2019 global status report," *Ren21*, vol. 105, no. July, p. 336, 2019.
- [8] V. Smil, "Energy Transitions: Global and National Perspectives," *ABC-CLIO*. [Online]. Available: <https://publisher.abc-clio.com/9781440853258/>.
- [9] "International Energy Agency, World Energy Outlook 2019 – Analysis - IEA." [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>.
- [10] D. Hart *et al.*, "Scenarios for deployment of hydrogen in contributing to meeting carbon budgets and the 2050 target," 2015.
- [11] C. J. Quarton *et al.*, "The curious case of the conflicting roles of hydrogen in global energy scenarios," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 1, pp. 80–95, 2019.
- [12] M. Kayfeci and A. Keçebaş, "Hydrogen storage," *Sol. Hydrog. Prod. Process. Syst. Technol.*, pp. 85–110, 2019.
- [13] S. Satyapal, U. Department of Energy, F. Cell, T. Office, and U. Department of Energy, "H2 @ Scale and H2 @ Rail : Progress , Opportunities and Needs Hydrogen is Part of an All of the Above Portfolio," 2019.
- [14] Michael S. Davies, "Solar and Hydrogen: Energy Economics," *CFA, CMVP*, 2007. [Online]. Available: https://greenecon.net/solar-and-hydrogen-energy-economics/energy_economics.html.
- [15] I. Staffell *et al.*, "The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 463–491, 2019.
- [16] "The Future of Hydrogen – Analysis - IEA." [Online]. Available: <https://www.iea.org/-2019>.
- [17] M. Ball and M. Wietschel, "The future of hydrogen - opportunities and challenges," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 615–627, 2009.
- [18] E. T. and R. M. (IRENA) Dolf Gielen, "Hydrogen: a Renewable Energy Perspective," *International Renewable Energy Agency*, no. September. 2019, www.irena.org.

- [19] D. B. Levin and R. Chahine, "Challenges for renewable hydrogen production from biomass," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 4962–4969, 2010.
- [20] Y. E. Yüksel, "Elementary science teacher candidates' views on hydrogen as future energy carrier," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 9817–9822, 2019.
- [21] Rinkesh, "What is Hydrogen Energy and How is Hydrogen Energy Converted into Electricity? - Conserve Energy Future." [Online]. Available: <https://www.conserve-energy-future.com/hydrogenenergy.php>.
- [22] M. Reuß, T. Grube, M. Robinius, P. Preuster, P. Wasserscheid, and D. Stolten, "Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model," *Appl. Energy*, vol. 200, pp. 290–302, 2017.
- [23] D. J. Durbin and C. Malardier-Jugroot, "Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 34, pp. 14595–14617, 2013.
- [24] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, and S. B. Jonnalagadda, "Characteristics of MOF, MWCNT and graphene containing materials for hydrogen storage: A review," *J. Energy Chem.*, vol. 0, pp. 132–144, 2019.
- [25] H. T. Hwang and A. Varma, "Hydrogen storage for fuel cell vehicles," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 42–48, 2014.
- [26] F. Schüth, "Challenges in hydrogen storage," *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 176, no. 1, pp. 155–166, 2009.
- [27] R. Krishna *et al.*, "Hydrogen Storage for Energy Application," in *Hydrogen Storage*, InTech, 2012.
- [28] M. Hirscher *et al.*, "Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook," *J. Alloys Compd.*, vol. 827, 2020.
- [29] X. Li, X. Yang, H. Xue, H. Pang, and Q. Xu, "Metal–organic frameworks as a platform for clean energy applications," *EnergyChem*, vol. 2, no. 2, p. 100027, 2020.
- [30] Y. P. Chen, S. Bashir, and J. L. Liu, "Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage, and Utilization," *Nanostructured Mater. Next-Generation Energy Storage Convers. Hydrog. Prod. Storage, Util.*, pp. 1–349, 2017.
- [31] E. Perlt, J. Friedrich, M. Von Domaros, and B. Kirchner, "Importance of structural motifs in liquid hydrogen fluoride," *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 17, pp. 3474–3482, 2011.
- [32] Y. Kato, K. Otsuka, and C. Y. Liu, "Carbon dioxide zero-emission hydrogen carrier system for fuel cell vehicle," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83, no. 7 A, pp. 900–904, 2005.
- [33] H. Cheng, L. Chen, A. C. Cooper, X. Sha, and G. P. Pez, "Hydrogen spillover in the context of hydrogen storage using solid-state materials," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 338–354, 2008.
- [34] M. Calvaresi and F. Zerbetto, "Atomistic molecular dynamics simulations reveal insights into adsorption, packing, and fluxes of molecules with carbon nanotubes," *J.*

- Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 31, pp. 12123–12135, 2014.
- [35] A. Dillon *et al.*, “Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 386, no. 6623, pp. 377–379, 1997.
- [36] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, “High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures,” *Science (80-.)*, vol. 285, no. 5424, pp. 91–93, 1999.
- [37] J. H. Lawton *et al.*, “Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature,” *Science (80-.)*, vol. 286, no. November, pp. 1127–1129, 1999.
- [38] C. H. Chen and C. C. Huang, “Hydrogen storage by KOH-modified multi-walled carbon nanotubes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 237–246, 2007.
- [39] S. ullah Rather and S. W. Hwang, “Comparative hydrogen uptake study on titanium–MWCNTs composite prepared by two different methods,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 40, pp. 18114–18120, 2016.
- [40] B. X. Dong, Y. R. Zhang, L. T. Chen, Y. L. Teng, and J. Zhao, “Effects of MWCNTs on improving the hydrogen storage performance of the Li₃N system,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 2, pp. 987–995, 2017.
- [41] H. Jiang, Y. Feng, M. Chen, and Y. Wang, “Synthesis and hydrogen-storage performance of interpenetrated MOF-5/MWCNTs hybrid composite with high mesoporosity,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 25, pp. 10950–10955, 2013.
- [42] W. Zhang *et al.*, “Enhanced hydrogen storage performances of LiBH₄ modified with three-dimensional porous fluorinated graphene,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 22, pp. 15262–15270, 2017.
- [43] A. G. Klechikov, G. Mercier, P. Merino, S. Blanco, C. Merino, and A. V. Talyzin, “Hydrogen storage in bulk graphene-related materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 210, pp. 46–51, 2015.
- [44] L. Wei and Y. Mao, “Enhanced hydrogen storage performance of reduced graphene oxide hybrids with nickel or its metallic mixtures based on spillover mechanism,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 27, pp. 11692–11699, 2016.
- [45] P. Prachi R., W. Mahesh M., G. Aneesh C., R. Prabhukhot Prachi, M. Wagh Mahesh, and C. Gangal Aneesh, “A review on solid state hydrogen storage material,” *Adv. Energy Power*, vol. 4, no. 2, pp. 11–22, 2016.
- [46] Y. H. Hu and L. Zhang, “Hydrogen storage in metal-organic frameworks,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. 117–130, 2010.
- [47] D. Saha, Z. Wei, and S. Deng, “Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 24, pp. 7479–7488, 2008.
- [48] N. L. Rosi *et al.*, “Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks,” *Science (80-.)*, vol. 300, no. 5622, pp. 1127–1129, 2003.
- [49] B. Panella and M. Hirscher, “Hydrogen physisorption in metal-organic porous crystals,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 538–541, 2005.
- [50] B. Schmitz, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, G. Férey, and M. Hirscher, “Heat of adsorption for hydrogen in microporous high-surface-area materials,”

- ChemPhysChem*, vol. 9, no. 15, pp. 2181–2184, 2008.
- [51] M. D. Allendorf *et al.*, “An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 2784–2812, 2018.
- [52] P. Szilágyi *et al.*, “Functionalised metal-organic frameworks: A novel approach to stabilising single metal atoms,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 30, pp. 15559–15566, 2017.
- [53] R. Balderas-Xicohtencatl, M. Schlichtenmayer, and M. Hirscher, “Volumetric Hydrogen Storage Capacity in Metal–Organic Frameworks,” *Energy Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 578–582, 2018.
- [54] A. Ahmed *et al.*, “Balancing gravimetric and volumetric hydrogen density in MOFs,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 11, pp. 2459–2471, 2017.
- [55] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, and D.-W. L. Myunghyun Paik Suh, Hye Jeong Park, Thazhe Kootteri Prasad, “Hydrogen storage in metal–organic frameworks,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 782–835, 2012.
- [56] H. W. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe, and D. Bessarabov, “Hydrogen storage in metal-organic frameworks: A review,” *Electrochim. Acta*, vol. 128, no. 2013, pp. 368–392, 2014.
- [57] S. K. Bhatia and A. L. Myers, “Optimum conditions for adsorptive storage,” *Langmuir*, vol. 22, no. 4, pp. 1688–1700, 2006.
- [58] M. Dixit, T. A. Maark, K. Ghatak, R. Ahuja, and S. Pal, “Scandium-decorated MOF-5 as potential candidates for room-temperature hydrogen storage: A solution for the clustering problem in MOFs,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 33, pp. 17336–17342, 2012.
- [59] Y. Li and R. T. Yang, “Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 3, pp. 726–727, 2006.
- [60] Y. Li and R. T. Yang, “Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177,” *Langmuir*, vol. 23, no. 26, pp. 12937–12944, 2007.
- [61] K. T. S. and S. M. Anil Boda, Sk. Musharaf Ali, A. Boda, S. M. Ali, K. T. Shenoy, and S. Mohan, “Alkali Metal Ion Decorated Crown Ethers as an Enhancing Agent for Hydrogen Storage in the Metal–Organic Framework (MOF): Density Functional Theoretical Investigation,” in *Advances in Energy Research, Vol. 1*, vol. 29, Springer, 2020, pp. 249–260.
- [62] G. Orcajo, H. Montes-Andrés, J. A. Villajos, C. Martos, J. A. Botas, and G. Calleja, “Li-Crown ether complex inclusion in MOF materials for enhanced H₂ volumetric storage capacity at room temperature,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 19285–19293, 2019.
- [63] H. Montes-Andrés, G. Orcajo, C. Mellot-Draznieks, C. Martos, J. A. Botas, and G. Calleja, “Novel Ni-IRMOF-74 Postsynthetically Functionalized for H₂ Storage Applications,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 49, pp. 28123–28132, 2018.
- [64] H. Montes-Andrés, G. Orcajo, C. Martos, J. A. Botas, and G. Calleja, “Co/Ni mixed-metal expanded IRMOF-74 series and their hydrogen adsorption properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 33, pp. 18205–18213, 2019.

- [65] D. K. Panchariya, E. A. Kumar, and S. K. Singh, "Lithium-Doped Silica-Rich MIL-101(Cr) for Enhanced Hydrogen Uptake," *Chem. - An Asian J.*, vol. 14, no. 20, pp. 3728–3735, 2019.
- [66] D. Gygi *et al.*, "Hydrogen Storage in the Expanded Pore Metal-Organic Frameworks M2(dobpdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 4, pp. 1128–1138, 2016.
- [67] V. Viditha, K. Srilatha, and V. Himabindu, "Hydrogen storage studies on palladium-doped carbon materials (AC, CB, CNMs) @ metal-organic framework-5," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 10, pp. 9355–9363, 2016.
- [68] S. J. Yang, J. H. Cho, K. S. Nahm, and C. R. Park, "Enhanced hydrogen storage capacity of Pt-loaded CNT@MOF-5 hybrid composites," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 23, pp. 13062–13067, 2010.
- [69] K. Sumida, M. R. Hill, S. Horike, A. Dailly, and J. R. Long, "Synthesis and hydrogen storage properties of Be12(OH) 12(1,3,5-benzenetribenzoate)4," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 42, pp. 15120–15121, 2009.
- [70] H. Chun, H. Jung, G. Koo, H. Jeong, and D. K. Kim, "Efficient hydrogen sorption in 8-connected MOFs based on trinuclear pinwheel motifs," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 12, pp. 5355–5359, 2008.
- [71] L. Pan *et al.*, "Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 5, pp. 1308–1309, 2004.
- [72] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis, "Improving hydrogen storage capacity of MOF by functionalization of the organic linker with lithium atoms," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1572–1576, 2008.
- [73] S. Proch *et al.*, "Pt@MOF-177: Synthesis, room-temperature hydrogen storage and oxidation catalysis," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 14, no. 27, pp. 8204–8212, 2008.
- [74] J. Xu, J. Liu, Z. Li, X. Wang, and Z. Wang, "Synthesis, structure and properties of Pd@MOF-808," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 19, pp. 12911–12924, 2019.
- [75] S. Yu, G. Jing, S. Li, Z. Li, and X. Ju, "Tuning the hydrogen storage properties of MOF-650: A combined DFT and GCMC simulations study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 11, pp. 6757–6764, 2020.
- [76] K. S. Lin, A. K. Adhikari, C. N. Ku, C. L. Chiang, and H. Kuo, "Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13865–13871, 2012.
- [77] H. Zhou, X. Liu, J. Zhang, X. Yan, Y. Liu, and A. Yuan, "Enhanced room-temperature hydrogen storage capacity in Pt-loaded graphene oxide/HKUST-1 composites," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 2160–2167, 2014.
- [78] S. J. Yang, J. Y. Choi, H. K. Chae, J. H. Cho, K. S. Nahm, and C. R. Park, "Preparation and enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@MOF-5 hybrid composite," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 9, pp. 1893–1897, 2009.
- [79] S. Khoshhal, A. A. Ghoreyshi, M. Jahanshahi, and M. Mohammadi, "Study of the temperature and solvent content effects on the structure of Cu-BTC metal organic framework for hydrogen storage," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 31, pp. 24758–24768, 2015.

- [80] I. A. Ibarra *et al.*, “Highly porous and robust scandium-based metal-organic frameworks for hydrogen storage,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 29, pp. 8304–8306, 2011.
- [81] K. Sumida *et al.*, “Hydrogen storage and carbon dioxide capture in an iron-based sodalite-type metal-organic framework (Fe-BTT) discovered via high-throughput methods,” *Chem. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 184–191, 2010.
- [82] M. C. Schlegel *et al.*, “Conformation-controlled hydrogen storage in the CAU-1 metal-organic framework,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 42, pp. 29258–29267, 2016.
- [83] H. J. Choi, M. Dincă, A. Dailly, and J. R. Long, “Hydrogen storage in water-stable metal-organic frameworks incorporating 1,3- and 1,4-benzenedipyrzolate,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 117–123, 2010.
- [84] W. X. Lim, A. W. Thornton, A. J. Hill, B. J. Cox, J. M. Hill, and M. R. Hill, “High performance hydrogen storage from Be-BTB metal-organic framework at room temperature,” *Langmuir*, vol. 29, no. 27, pp. 8524–8533, 2013.
- [85] J. Kim, S. Yeo, J. D. Jeon, and S. Y. Kwak, “Enhancement of hydrogen storage capacity and hydrostability of metal-organic frameworks (MOFs) with surface-loaded platinum nanoparticles and carbon black,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 202, no. C, pp. 8–15, 2015.
- [86] A. K. Adhikari, K. S. Lin, and M. T. Tu, “Hydrogen storage capacity enhancement of MIL-53(Cr) by Pd loaded activated carbon doping,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 63, pp. 463–472, 2016.
- [87] H. Oh *et al.*, “Efficient synthesis for large-scale production and characterization for hydrogen storage of ligand exchanged MOF-74/174/184-M (M = Mg²⁺, Ni²⁺),” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 2, pp. 1027–1035, 2017.
- [88] I. J. Kang, N. A. Khan, E. Haque, and S. H. Jhung, “Chemical and thermal stability of isotopic metal-organic frameworks: Effect of metal ions,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 23, pp. 6437–6442, 2011.
- [89] T. Wu *et al.*, “Enhancing the stability of metal-organic frameworks in humid air by incorporating water repellent functional groups,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 33, pp. 6120–6122, 2010.
- [90] J. G. Nguyen and S. M. Cohen, “Moisture-resistant and superhydrophobic metal-organic frameworks obtained via postsynthetic modification,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 13, pp. 4560–4561, 2010.
- [91] A. Ahmed *et al.*, “Exceptional hydrogen storage achieved by screening nearly half a million metal-organic frameworks,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, 2019.
- [92] N. Stock and S. Biswas, “Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 933–969, 2012.
- [93] P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, and F. A. Almeida Paz, “Multifunctional metal-organic frameworks: From academia to industrial applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 19, pp. 6774–6803, 2015.

- [94] Y. R. Lee, J. Kim, and W. S. Ahn, "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 9, pp. 1667–1680, 2013.
- [95] J. Li, S. Cheng, Q. Zhao, P. Long, and J. Dong, "Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1377–1382, 2009.
- [96] C. McKinstry, R. J. Cathcart, E. J. Cussen, A. J. Fletcher, S. V. Patwardhan, and J. Sefcik, "Scalable continuous solvothermal synthesis of metal organic framework (MOF-5) crystals," *Chem. Eng. J.*, vol. 285, pp. 718–725, 2016.
- [97] J. Yang, A. Grzech, F. M. Mulder, and T. J. Dingemans, "Methyl modified MOF-5: A water stable hydrogen storage material," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 18, pp. 5244–5246, 2011.
- [98] Y. Feng, H. Jiang, M. Chen, and Y. Wang, "Construction of an interpenetrated MOF-5 with high mesoporosity for hydrogen storage at low pressure," *Powder Technol.*, vol. 249, no. 3, pp. 38–42, 2013.
- [99] H. F. Greer, Y. Liu, A. Greenaway, P. A. Wright, and W. Zhou, "Synthesis and Formation Mechanism of Textured MOF-5," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 4, pp. 2104–2111, 2016.
- [100] H. Kim, S. Das, M. G. Kim, D. N. Dybtsev, Y. Kim, and K. Kim, "Synthesis of phase-pure interpenetrated MOF-5 and its gas sorption properties," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 8, pp. 3691–3696, 2011.
- [101] Y. Yoo, Z. Lai, and H. K. Jeong, "Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 123, no. 1–3, pp. 100–106, 2009.
- [102] J. S. Choi, W. J. Son, J. Kim, and W. S. Ahn, "Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 116, no. 1–3, pp. 727–731, 2008.
- [103] G. Blăniță *et al.*, "Microwave assisted synthesis of MOF-5 at atmospheric pressure," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 56, no. 6, pp. 583–588, 2011.
- [104] C. M. Lu, J. Liu, K. Xiao, and A. T. Harris, "Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 2, pp. 465–470, 2010.
- [105] E. Burgaz, A. Erciyes, M. Andac, and O. Andac, "Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 485, pp. 118–124, 2019.
- [106] W. J. Son, J. Kim, J. Kim, and W. S. Ahn, "Sonochemical synthesis of MOF-5," *Chem. Commun.*, no. 47, pp. 6336–6338, 2008.
- [107] A. L. Garay, A. Pichon, and S. L. James, "Solvent-free synthesis of metal complexes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 6, pp. 846–855, 2007.
- [108] P. J. Beldon, L. Fábíán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, and T. Friščić, "Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry," *Angew. Chemie*, vol. 122, no. 50, pp. 9834–9837, 2010.
- [109] D. Lv *et al.*, "Efficient Mechanochemical Synthesis of MOF-5 for Linear Alkanes

- Adsorption,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, no. 7, pp. 2030–2036, 2017.
- [110] T. R. C. Van Assche, G. Desmet, R. Ameloot, D. E. De Vos, H. Terryn, and J. F. M. Denayer, “Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 158, pp. 209–213, 2012.
- [111] N. Campagnol, E. Rezende Souza, D. E. De Vos, K. Binnemans, and J. Fransaer, “Luminescent terbium-containing metal–organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 83, pp. 12680–12683, 2014.
- [112] H. M. Yang, X. Liu, X. L. Song, T. L. Yang, Z. H. Liang, and C. M. Fan, “In situ electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving photocatalytic activity of BiOBr,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 25, no. 12, pp. 3987–3994, 2015.
- [113] Y. Zhang, X. Bo, A. Nsabimana, C. Han, M. Li, and L. Guo, “Electrocatalytically active cobalt-based metal-organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 2, pp. 732–738, 2015.
- [114] D. Saha, S. Deng, and Z. Yang, “Hydrogen adsorption on metal-organic framework (MOF-5) synthesized by DMF approach,” *J. Porous Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 141–149, 2009.
- [115] S. Cheng, S. Liu, Q. Zhao, and J. Li, “Improved synthesis and hydrogen storage of a microporous metal-organic framework material,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 5, pp. 1314–1317, 2009.
- [116] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, and O. M. Yaghi, “Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0,” *Tetrahedron*, vol. 64, no. 36, pp. 8553–8557, 2008.
- [117] M. S. Biserčić, B. Marjanović, B. A. Zasońska, S. Stojadinović, and G. Ćirić-Marjanović, “Novel microporous composites of MOF-5 and polyaniline with high specific surface area,” *Synth. Met.*, vol. 262, no. January, 2020.
- [118] E. Newton Augustus, A. Nimibofa, I. Azibaola Kesiye, and W. Donbebe, “Metal-organic Frameworks as Novel Adsorbents: A Preview,” *Am. J. Environ. Prot.*, vol. 5, no. 2, pp. 61–67, 2017.
- [119] G. Chen *et al.*, “Investigation of metal-organic framework-5 (MOF-5) as an antitumor drug oridonin sustained release carrier,” *Molecules*, vol. 24, no. 18, 2019.

فاز دوم (تدارکات)

فصل ۱ – مواد اولیه مورد نیاز برای ساخت MOF-5

۱-۱- مقدمه

با توجه به نتایج به دست آمده و مطرح شده در فاز مطالعاتی دو روش اختلاط مستقیم و روش سولوترمال برای سنتز MOF-5 پیشنهاد شد. در این فصل ابتدا مواد اولیه‌ی به کار رفته در این پژوهش ارائه شده و توضیحاتی مختصر در مورد آن‌ها داده شده است. در ادامه، روش انجام فرآیند سنتز ارائه شده است.

۱-۲- مواد اولیه مورد نیاز

مواد اولیه در این پژوهش به دو دسته، پیش ماده و افزودنی تقسیم بندی می‌شوند که در ادامه هر یک از این گروه‌ها معرفی خواهند شد.

۱-۲-۱- پیش ماده

نمک فلزی مورد استفاده در فرآیند سنتز MOF-5، عموماً روی نیترات ۶ آبه است. لیگاند یا اتصال دهنده آلی در این فرآیند با توجه به ساختار فیزیکی، ترفتالیک اسید می‌باشد. حلال‌های مورد استفاده در ساختار و فرآیند، دی‌متیل فرمامید و تری اتیل آمین و جهت شستشو از کلروفرم و دی‌متیل فرمامید استفاده می‌شود [۱-۳]. افزودن پراکسیدها باعث ایجاد منافذ جدیدی می‌شوند که دارای قطرهای مشابه قطرهای موجود در ساختار هستند، بنابراین باعث افزایش منافذ محصول می‌شوند. معمولاً در فرآیند اختلاط مستقیم پراکسید معدنی (پراکسید هیدروژن (H_2O_2)) به محلول واکنش اضافه می‌شود تا رشد بلورهای MOF-5 با کیفیت بالاتر، سطح ویژه بزرگتر و تخلخل بالاتر را فراهم کند. H_2O_2 می‌تواند عملکرد منافذ چارچوب MOF-5 را با تشکیل O^{2-} در مرکز ساختار واحد ثانویه (Zn_4O) بهبود بخشد، اما وجود آب در H_2O_2 ممکن است بر روی حساسیت ساختار MOF-5 به رطوبت اثر منفی ایجاد کند. پراکسید آلی (پراکسید بنزوئیل (BPO))، حاوی ساختار -O-O- دو ظرفیتی است و به عنوان مشتقات H_2O_2 در نظر گرفته می‌شود، احتمالاً اثر معادل یا بهتری نسبت به MOF-5 تهیه شده با H_2O_2 دارد که نتایج نشان داده است باعث افزایش

سطح ویژه و میزان جذب هیدروژن می‌شود [۴]. جدول ۱-۱ اطلاعات پیش ماده‌های مد نظر در این پژوهش را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۱- مشخصات پیش ماده‌های مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی	کد محصول	شرکت سازنده	مقدار	قیمت (ریال)
روی (II) نیترات شش آبه	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	10196-18-6	Merck	۲۵۰ گرم	۴۵۰۰۰۰۰
ترفتالیک اسید	H_2BDC	100-21-0	Merck	۱۰۰ گرم	۶۵۰۰۰۰۰
دی متیل فرماید	DMF	68-12-2	Merck	۲/۵ لیتر	۱۸۰۰۰۰۰۰
تری اتیل آمین	TEA	121-44-8	Merck	۱ لیتر	۱۵۰۰۰۰۰۰
کلروفرم	$CHCl_3$	67-66-3	Merck	۱ لیتر	۵۵۰۰۰۰۰
اتانول	C_2H_5OH	64-17-5	Merck	۲/۵ لیتر	۱۲۰۰۰۰۰۰
بنزویل پروکسید	$C_{14}H_{10}O_4$	94-36-0	Merck	۱۰۰ گرم	۴۵۰۰۰۰۰
آب اکسیژنه	H_2O_2	10-85-97	Merck	۲/۵ لیتر	۴۵۰۰۰۰۰

۲-۲-۱- افزودنی

در ساختار MOF ها، افزایش سطح ویژه یکی از کارآمدترین و موثرترین فرآیند در کاربرد این ترکیبات می‌باشد. از این رو براساس مطالعات انجام شده مشخص است که از ترکیب MOF-5 به عنوان یک ترکیب نانو متخلخل و همچنین به دلیل داشتن سطح ویژه ۳۲۰۰-۱۸۰۰ مترمربع بر گرم به عنوان جاذب در جذب گازها به ویژه گاز H_2 استفاده می‌شود [۴-۸]. لذا جهت بهبود کارایی لازم برای این کاربرد، نیاز به برخی افزودنی‌ها می‌باشد، در ادامه به چند مورد از افزودنی‌های استفاده شده در تحقیقات اشاره شده است.

۱-۲-۲-۱- کربن و مواد کربنی

نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs) یکی از مواد کربنی می‌باشد که به دلیل خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی منحصربه‌فرد به ذخیره‌سازی H_2 کمک می‌کند. دوپینگ MWCNTs در ساختار MOFها سبب تغییر جهت‌گیری ساختاری می‌شود، که به میزان قابل توجهی جذب H_2 را افزایش می‌دهد. ورود اکسیدهای فلزی به ماتریس MWCNTs باعث افزایش قابلیت ذخیره‌سازی H_2 در MWCNTs می‌شود که به مکانیسم اسپیل‌اور توسط ذرات فلز دوپ شده مربوط است [۶ و ۷]. دلیل اصلی افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی H_2 در اثر اصلاح، کاهش اندازه حفرات MOF-5 پس از افزودن MWCNTs است. مشخص شده است که ساختارهای MOF با اندازه حفرات در محدوده $6/7-0/0$ نانومتر نسبت به سایر قطرها در جذب هیدروژن در مقیاس بالا بسیار مؤثرتر عمل می‌کنند [۲].

نوع دیگری از مواد کربنی، کربن فعال (AC) است که مشابه سایر مواد کربنی مزایای بسیاری از جمله دانسیته حجمی کم و سطح ویژه بالا دارند. ACها مولکول‌های هیدروژن را توسط نیروهای ضعیف وندروالسی جذب می‌کنند. مولکول‌های هیدروژن جذب شده به داخل منافذ AC نفوذ می‌کنند. با این حال، لازم است که کلیه مواد کربنی سطح خود را به منظور تولید مکان‌های مناسب هیدروژن در نقایص معرفی شده اصلاح کنند [۸].

محققین برای اصلاح سطح مواد کربنی از فلزات واسطه استفاده کرده‌اند.

۱-۲-۲-۲- فلزات واسطه

امیدوار کننده‌ترین نتایج در مورد MOFها با استفاده از اثر اسپیل‌اور^۱ بدست آمده است. اثر اسپیل‌اور تفکیک هیدروژن در یک مکان (به عنوان مثال روی فلزات واسطه مانند Pt، Ni، Pd و Ru) و مهاجرت بعدی هیدروژن اتمی به سطح گیرنده ماده جاذب هیدروژن را نشان می‌دهد [۹]. مطالعات نشان می‌دهد که یک فاز گرافیتی از مواد کربنی به شدت با اتم‌های فلز واسطه برهم‌کنش می‌کند و بسته به فلز واسطه،

¹ spillover

این برهم کنش تغییرات زیادی از قدرت هیبریداسیون بین اوربیتال های p_z کربن و اوربیتال های d فلز واسطه را نشان می دهد. مشخص شده است که وجود Pt روی مواد کربنی می تواند اثر ذخیره سازی هیدروژن را افزایش دهد. ذرات پلاتین نقش مهمی در تجزیه مولکول های هیدروژن دارند که به دنبال آن جذب اتم های هیدروژن توسط نیروهای وندروالس در ماده کربنی می شوند [۸]. بنابراین می توان گفت که مکانیزم اصلی افزایش ظرفیت جذب H_2 پس از اصلاح با Pt، بهبود قابلیت تجزیه مولکول های H_2 روی سطح Pt و انتقال آن ها به داخل ساختار MOF میزبان است [۱۰].

ظرفیت جذب هیدروژن در MOF، با دوپینگ کاتالیزور AC/Pt (کربن فعال) تا حد زیادی افزایش می یابد. برای فرآیند اسپیل اور، کربن فعال گیرنده اصلی هیدروژن و MOF گیرنده ثانویه می باشد. مولکول های هیدروژن به سرعت روی کاتالیزور پلاتین جذب شده و به اتم های هیدروژن تفکیک می شوند. سپس اتم های هیدروژن به سمت کربن فعال و در ادامه به سطح MOF نفوذ می کنند [۱۱ و ۱۲].

۱-۲-۲-۳- پلیمرهای رسانا (پلی آنیلین)

علاوه بر تأثیر منفی رطوبت بر پایداری MOF-5، ضریب هدایت الکتریکی ضعیف یکی دیگر از اشکالات عمده است که به طور قابل توجهی دامنه کاربردهای MOF-5 را کاهش می دهد. یک روش ممکن برای غلبه بر این معایب تهیه کامپوزیت های MOF-5 و پلیمر رسانا است. پلی آنیلین (PANI) به دلیل سنتز آسان، هزینه کم، پایداری محیطی عالی، هدایت الکتریکی بالا، برگشت پذیری خوب فرایندهای دوپینگ^۱ / جدا شدن دوپینگ^۲ و انتقال آسان از فرم رسانا به فرم نارسانا و برعکس یکی از مهمترین پلیمرهای رسانا است. از طرف دیگر، یکی از اشکالات PANI برای چندین کاربرد، سطح ویژه پایین آن است [۵].

¹ doping

² dedoping

۱-۳- روش سنتز

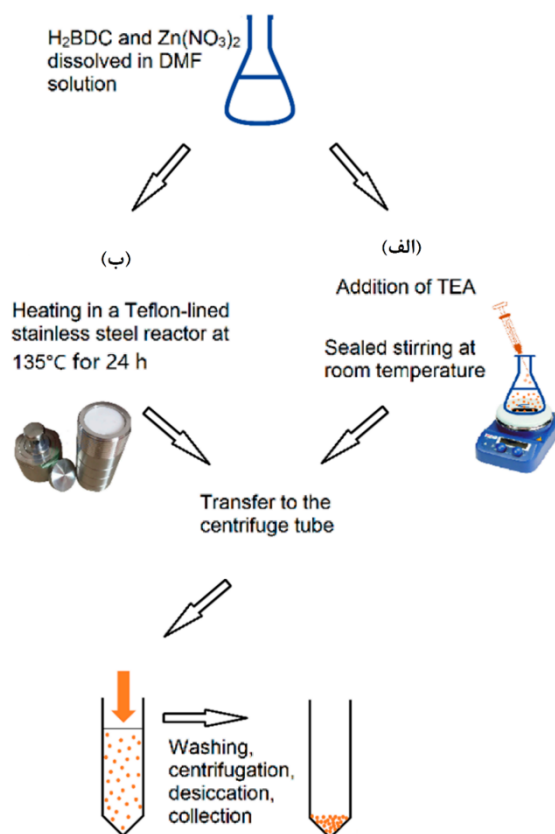
با توجه به مطالعات انجام شده در فاز اول پژوهش دو روش اصلی اختلاط مستقیم و سولوترمال برای سنتز ترکیب MOF-5 انتخاب شد؛ که در ادامه این بخش توضیحاتی در این زمینه آورده شده است.

۱-۳-۱- روش اختلاط مستقیم

در این روش، ۴ میلی‌مول $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ به همراه ۲ میلی‌مول از H_2BDC (1,4-benzenedicarboxylic acid) به‌صورت کامل در ۲۹ میلی‌لیتر DMF (N,N-dimethylformamide) حل می‌شود. سپس مخلوطی از حلال‌های TEA و DMF به ترتیب به مقدار ۲/۲ میلی‌لیتر و ۱۱ میلی‌لیتر مخلوط کرده و تحت اختلاط به محلول حاوی نمک‌ها اضافه می‌شود که بلافاصله یک رسوب سفید رنگ حاصل می‌شود. پس از این مرحله مقدار ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) H_2O_2 یا ۰/۳۸ گرم (۱/۵ میلی‌مول) بنزوییل پراکسید به مخلوط واکنش اضافه و بعد از ۲ ساعت اختلاط رسوبات را فیلتر و با DMF و $CHCl_3$ شستشو داده می‌شود، سپس رسوبات در ۳۰ میلی‌لیتر $CHCl_3$ به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور و هر ۱۲ ساعت هم زده می‌شود. در نهایت رسوبات جدا شده و برای خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در آون خلاء در دمای ۳۷۳ کلوین نگهداری می‌شود.

۱-۳-۲- روش سولوترمال

در این روش ابتدا ترکیبات $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و H_2BDC در حلال DMF توسط همزن مغناطیسی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد حل خواهد شد. سپس محلول حاوی واکنش‌دهنده‌ها به یک اتوکلاو از جنس فولاد زنگ نزن با لایه داخلی تفلونی منتقل شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۳۰ سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. سپس به‌صورت طبیعی تا دمای اتاق سرد می‌شود. رسوبات جامد حاصل توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری و به‌خوبی با DMF و $CHCl_3$ شسته شده و به مدت سه روز در $CHCl_3$ غوطه‌ور شده و حلال هر روز تعویض می‌شود. در ادامه، حلال $CHCl_3$ تخلیه شده و رسوبات به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ سانتی‌گراد در آون خلاء خشک می‌شوند و سپس ذرات به دست آمده در ظرف شیشه‌ای درب‌دار نگهداری می‌شوند. شکل ۱-۱ فلوچارت سنتز اختلاط مستقیم و سولوترمال را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱- فلوچارت سنتز MOF-5 به دو روش؛ (الف) اختلاط مستقیم، (ب) سولوترمال.

فصل ۲-

تجهیزات مورد نیاز و روش‌های آنالیز

۲-۱- مقدمه

در این فصل تجهیزات آزمایشگاهی و روش های آنالیز مورد استفاده در این پژوهش معرفی می شوند.

۲-۲- تجهیزات آزمایشگاهی

جدول ۱-۲ تجهیزات آزمایشگاهی که برای انجام این پژوهش مورد استفاده قرار خواهند گرفت را نشان می دهد.

جدول ۱-۲- تجهیزات مورد استفاده

نام دستگاه- شرکت سازنده (مدل)	مشخصات دستگاه
ترازو- (XS204) METTLER TOLEDO	با دقت ۴ رقم اعشار
آون خلاء- WiseVen	۲۰۰ درجه سانتی گراد، خلاء ۰/۹- بار
اتوکلاو	۵۰ میلی لیتری استیل با محفظه تفلونی
آون- Memmert	۲۵۰ درجه سانتی گراد
همزن مغناطیسی- IKA RCT Basic	۳۱۰ درجه سانتی گراد، ۱۲۰۰ دور بر دقیقه
مگنت	۳ سانتی متر
استوانه مدرج	۱۰۰ میلی لیتری
بشر	۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی لیتری
پپت	۱ و ۱۰ میلی لیتری
دما سنج	-

۲-۳- مشخصه یابی

برای مشخصه یابی مواد اولیه و محصولات تولیدی از روش های زیر استفاده خواهد شد.

۱-۱-۳-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

XRD یکی از مهم ترین روش های تعیین ساختار مواد (تشخیص فازها و تعیین اندازه ذرات کریستالیت) می باشد که بر اساس اشعه ایکس پایه گذاری شده است. اندازه گیری ها در ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی آمپر با استفاده از تابش $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.541\text{nm}$) و 2θ در محدوده ۵ تا ۸۰ درجه انجام می شود. در تمام اندازه گیری ها، اندازه گام (Step Size) ۰/۰۲ درجه و زمان جمع آوری اطلاعات در هر گام (Time/Step) ۰/۵ ثانیه می باشد. شکل ۱-۲ دستگاه XRD مدل PHILIPS(PW3710 pmd control) موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج که در این تحقیق استفاده خواهد شد را نشان می دهد.



شکل ۱-۲- دستگاه آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD).

۱-۱-۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

این آنالیز به منظور بررسی و مقایسه پیوندهای احتمالی تشکیل شده بین فلز و لیگند و ترکیبات آلی در نمونه های سنتز شده به کار گرفته می شود. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با عدد موج از ۴۰۰۰ تا ۴۰۰ بر سانتی متر انجام می شود. شکل ۲-۲ دستگاه FTIR مدل Perkin elmer spectrum RXI موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج که در این تحقیق استفاده خواهد شد را نشان می دهد.



شکل ۲-۲- دستگاه طیفسنجی مادون قرمز (FTIR).

۲-۳-۱-۳- آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)

در این آنالیز تغییر وزن نمونه در اثر حرارت به صورت کمی اندازه گیری می شود. کاهش وزن نمونه می تواند مربوط به آب و سایر مواد فرار و یا تجزیه و فروپاشی حرارتی مواد موجود در نمونه باشد. نمونه ها در بوته آلومینا از دمای ۲۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن حرارت داده می شود. شکل ۳-۲- دستگاه TGA مدل PL-STA 1640 موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج که در این تحقیق استفاده خواهد شد را نشان می دهد.



شکل ۳-۲- دستگاه آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA).

۴-۱-۳-۲- آنالیز گرماسنجی افتراقی (DSC)

دمای انتقال شیشه (T_g) یک پارامتر مهم برای یک MOF است. مقدار T_g با تجزیه و تحلیل آنالیز DSC تعیین خواهد شد. حلال‌هایی که در حفره‌های سطحی بین زنجیره‌های پلیمری و در منافذ یک MOF باقی می‌مانند، می‌توانند بر خواص جذب و واجذب گاز از طریق MOF تأثیر منفی بگذارند. بنابراین، در دمای کمتر از مقدار T_g ، باید حلال‌ها در حین آنیل MOF آزاد شوند. در این آنالیز حدود ۱/۵ میلی گرم از نمونه‌ها در بوته آلومینا از دمای ۲۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن (۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) حرارت داده می‌شود. شکل ۲-۴ دستگاه DSC مدل Mettler Toledo DSC1 موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج که در این تحقیق استفاده خواهد شد را نشان می‌دهد.

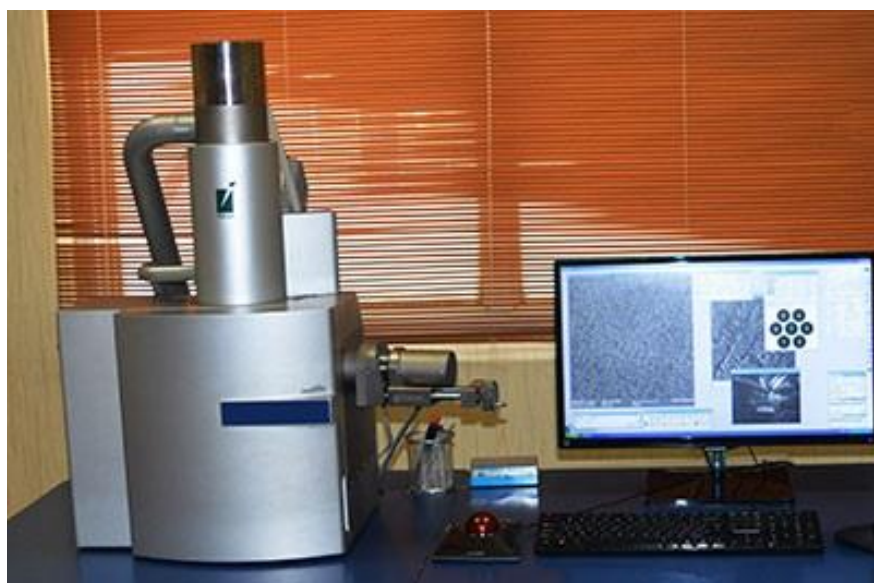


شکل ۲-۴- دستگاه آنالیز گرماسنجی افتراقی (DSC).

۲-۳-۱-۵- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای مشاهده مورفولوژی سطح پودرهای MOF از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی اطلاعات بسیار خوبی از قبیل میزان کیفی تخلخل موجود، شکل و میزان بزرگی حفره‌های

شکل گرفته و حضور عیوب در سطوح به دست می‌دهد. شکل ۲-۵ دستگاه SEM مدل VEGA\\TESCAN-LMU را نشان می‌دهد، که در پژوهشگاه متالورژی رازی موجود می‌باشد.



شکل ۲-۵- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).

۲-۳-۱-۶- اندازه‌گیری سطح ویژه و تخلخل (BET)

به منظور بررسی ساختار حفرات و میزان تخلخل یک جاذب سعی می‌شود تا از جذب یک گاز بی‌اثر روی آن جامد استفاده شود. انتخاب نوع گاز می‌تواند دارای اهمیت باشد. ترجیحاً سعی می‌شود از گاز بی‌اثر و یا گازی که دارای مولکول‌های کروی باشد استفاده شود. در میان انواع گازها، گاز نیتروژن بهترین انتخاب می‌باشد، زیرا علاوه بر داشتن شروط ذکر شده ارزان بوده و همچنین اطلاعات سطح یک مولکول آن در دسترس است که برابر $16/2$ مجذور انگستروم می‌باشد. همچنین از فواید دیگر این گاز این است که حالت مایع آن موجود بوده و دارای دمای 77 کلوین می‌باشد. ایزوترم‌های جذب نیتروژن برای هر نمونه در دمای محیط و توسط دستگاه Belsorp II موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج (شکل ۲-۶) انجام خواهد شد.

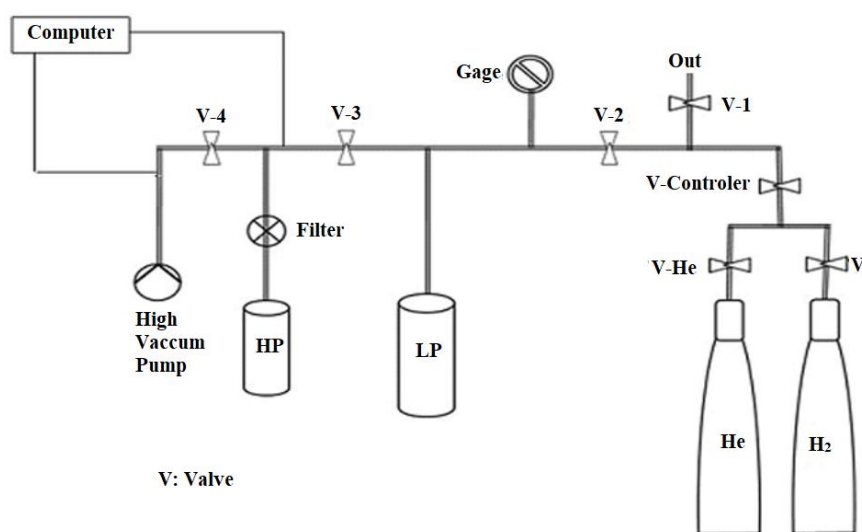


شکل ۲-۶- اندازه گیری سطح ویژه.

۲-۳-۱-۷- اندازه گیری خواص جذب و واجذب هیدروژن در ماده (دستگاه سیورت

(Sievert's Apparatus

دستگاه مورد استفاده برای آزمایش های جذب و واجذب هیدروژن در شکل ۲-۷ نشان داده شده است. با استفاده از روش حجم سنجی، میزان جذب و واجذب هیدروژن گاز توسط جاذب اندازه گیری می شود. این دستگاه شامل اجزای ذیل می باشد.



شکل ۲-۷- شماتیکی از دستگاه جذب سطحی.

سیلندرهای گاز: در دستگاه جذب سطحی یک سیلندر گاز هلیوم به حجم ۵۰ لیتر و فشار ۲۰۰ بار و نیز یک

سیلندر گاز H_2 به حجم ۵۰ لیتر و فشار ۱۴۰ بار به کار رفته است. شیرآلات و اتصالات: خط لوله اصلی سیستم و شیرآلات و اتصالات مربوط به آن از جنس فولاد ضد زنگ با قطر خارجی یک چهارم اینچ می‌باشد. مخازن مرجع (LP) و جذب (HP): در دستگاه از یک مخزن مرجع جهت تغذیه سیستم از گاز مورد استفاده در فرآیند جذب سطحی و یک مخزن جذب حاوی ماده جاذب استفاده شده است. حسگر فشار برای به ثبت رساندن میزان کاهش فشار سیستم در اثر جذب گاز توسط جاذب از یک حسگر فشار (WIKA مدل ECO-1) با دقت ۰/۰۱ بار در گستره فشار صفر تا ۱۰۰ بار نسبی استفاده می‌شود. این حسگر یک سیگنال خروجی بر حسب میلی آمپر تولید می‌کند که این سیگنال به وسیله یک نمایشگر دیجیتالی بر حسب فشار نسبی نمایش داده می‌شود. فشار سنج: برای اطمینان از وضعیت فشار سیستم جذب از یک فشارسنج نسبی با گستره فشار صفر تا ۱۰۰ بار در ابتدای خطوط لوله با دقت ۰/۰۱ استفاده شده است. پمپ خلاء: جهت تخلیه گازهای باقیمانده در جاذب و تازه کردن آن و نیز برای تخلیه کل سیستم و آماده کردن آن برای آزمایش‌های بعدی از یک پمپ خلاء که توانایی کاهش فشار ۰/۰۸ بار مطلق را دارد در انتهای سیستم استفاده می‌شود. فیلتر: به هنگام استفاده از پمپ خلاء باید یک فیلتر برای جلوگیری از ورود ذرات جاذب درون مخزن جذب به پمپ فیلتری بر سر مخزن جذب قرارگیرد. هیتر استوانه‌ای برای تأمین حرارت در مرحله گاززدایی از یک هیتر با کنترل کننده دمایی در گستره دمای ۲۵-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود برای جلوگیری از اتلاف حرارت در حد فاصل مخزن جذب والمنت‌های هیتر از ذرات ریز ماسه با انتقال حرارتی بالا استفاده می‌شود.

۴-۲- نتیجه گیری

در این فصل تجهیزات ساخت، تست و مواد اولیه مورد نیاز برای سنتز پودر مورد بررسی قرار گرفت.

مراجع:

- [1] S. Cheng, S. Liu, Q. Zhao, and J. Li, "Improved synthesis and hydrogen storage of a microporous metal-organic framework material," *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 5, pp. 1314–1317, 2009.
- [2] S. J. Yang, J. Y. Choi, H. K. Chae, J. H. Cho, K. S. Nahm, and C. R. Park, "Preparation and enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@MOF-5 hybrid composite," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 9, pp. 1893–1897, 2009.
- [3] J. Li, S. Cheng, Q. Zhao, P. Long, and J. Dong, "Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1377–1382, 2009.
- [4] H. zhao, H. Song, and L. Chou, "Facile synthesis of MOF-5 structure with large surface area in the presence of benzoyl peroxide by room temperature synthesis," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 143, pp.1005-1011, 2014.
- [5] M. S. Biserčić, B. Marjanović, B. A. Zasońska, S. Stojadinović, and G. Ćirić-Marjanović, "Novel microporous composites of MOF-5 and polyaniline with high specific surface area," *Synthetic Metals*, vol. 262, pp. 116348, 2020.
- [6] S. ullah Rather and S. W. Hwang, "Comparative hydrogen uptake study on titanium–MWCNTs composite prepared by two different methods," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 40, pp. 18114–18120, 2016.
- [7] H. Jiang, Y. Feng, M. Chen, and Y. Wang, "Synthesis and hydrogen-storage performance of interpenetrated MOF-5/MWCNTs hybrid composite with high mesoporosity," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 25, pp. 10950–10955, 2013.
- [8] S. Y. Lee, J. Kim, and S. J. Park, "Effect of platinum doping of activated carbon on hydrogen storage behaviors of metal-organic frameworks-5," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 8381–8387, 2011.
- [9] S. M. Luzan and A.V. Talyzin, "Hydrogen adsorption in Pt catalyst/MOF-5 materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 135, pp. 201–205, 2010. clustering problem in MOFs," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 33, pp. 17336–17342, 2012.
- [10] S. Proch *et al.*, "Pt@MOF-177: Synthesis, room-temperature hydrogen storage and oxidation catalysis," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 14, no. 27, pp. 8204–8212, 2008.
- [11] Y. Li and R. T. Yang, "Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 3, pp. 726–727, 2006.
- [12] Y. Li and R. T. Yang, "Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177," *Langmuir*, vol. 23, no. 26, pp. 12937–12944, 2007.

فاز سوم و چهارم (طراحی و بهینه سازی و تست)

فصل ۱-

تعیین پارامترهای ساخت، طراحی و اجرای روش‌های ساخت جاذب و ساخت نمونه اولیه

۱-۱- مقدمه

همانطور که در فاز مطالعاتی پروژه به آن اشاره شد، در میان چارچوب‌های فلزی-آلی، MOF-5 ساختاری شناخته شده است و یکی از پرکاربردترین چارچوب‌های فلز-آلی در زمینه‌های جذب و ذخیره سازی گاز و استفاده به عنوان کاتالیست که تحقیقات زیادی در زمینه سنتز و ارزیابی ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن در آن انجام شده است (جدول ۱-۱) اطلاعات کلی شماری از تحقیقاتی که در زمینه سنتز ساختار MOF-5 و کاربرد آن برای ذخیره‌سازی گاز H_2 صورت گرفته است، را نشان می‌دهد. این ماده به دلایل مختلفی ازجمله: ظرفیت ذخیره‌سازی مناسب، روش‌های سنتز آسان و مواد اولیه در دسترس با قیمت نسبتاً پایین، به عنوان یک ماده جاذب مناسب برای ذخیره‌سازی هیدروژن مطرح شده است. به همین دلیل، سنتز این ساختار و بررسی ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن و روش‌های اصلاح و بهبود آن در این پروژه مورد توجه قرار گرفته و به عنوان اولین پروژه در زمینه مواد جاذب هیدروژن در پژوهشگاه تعریف شده است. با در نظر گرفتن مقالات [۱ و ۲] جهت سنتز ساختار MOF-5 و گزارش فاز تدارکات پروژه، مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش خریداری و فراهم شد که در بخش ۱-۲ به آن اشاره می‌شود، همچنین از فاز مطالعاتی پروژه، دو روش اختلاط مستقیم^۱ [۱] و روش سولوترمال^۲ [۲] برای سنتز این ترکیب انتخاب شد که در بخش ۱-۳ به آن اشاره خواهد شد.

¹ Direct Mixing

² Solvothermal

جدول ۱-۱- مواد و روش‌های سنتز، ویژگی‌های ساختاری، شرایط عملیاتی و ظرفیت‌های ذخیره‌سازی H₂ برای ساختار MOF-5

Ref.	فشار (bar)		جذب H ₂ (W%)		مقدار BET - (m ² .g ⁻¹) حجم حفرات (m ³ .g ⁻¹)	روش سنتز	پیش ماده‌ها و حلال	نوع MOF	ردیف
	77K	298K	77K	298K					
[۱]	1	1	1.24	0.01	2858 - 0.95	Direct Mixing	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF, TEA PBO	MOF-5	۱
[۳]	1	20	4.5	1	-	Theoretical	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC	MOF-5	۲
[۴]	-	20	-	5.81	-	Theoretical	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC	MOF-5	۳
[۵]	1	-	1.32	-	2885 - 1.18	Solvothermal	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DEF, PBO	MOF-5	۴
[۶]	17.4	-	2.63	-	500 - 0.19	Direct Mixing	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF, TEA	MOF-5	۵
[۶]	17.4	-	3.6	-	839 - 0.34	Solvothermal	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF	MOF-5	۶
[۷]	-	25 - 100	-	0.6 - 2	1390 - 1	Direct Mixing	Zn(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ H ₂ BDC DMF	MOF-5	۷
[۸]	-	100	-	2.3	1820 - 0.85	Solvothermal	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC NMP	MOF-5	۸
[۹]	1	100	1.2	0.3	1785 - 0.82	Solvothermal	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O H ₂ BDC NMP	MOF-5	۹

۱-۲- تجهیزات و مواد خریداری شده

۱-۲-۱- تجهیزات مورد استفاده

یکی از ملزومات برای تهیه و سنتز نمونه‌ای جهت کاربرد در حوزه آزمایشگاهی و صنعتی، استفاده از تجهیزات و دستگاه‌های آزمایشگاهی است. با توجه به توضیحاتی که در بخش ۱-۳ به آن پرداخته خواهد شد از دو روش برای سنتز MOF-5 استفاده شده است که نیازمند تجهیزاتی می‌باشد که در جدول ۱-۲ به آن‌ها اشاره شده است.

جدول ۲-۱- تجهیزات مورد استفاده

نام دستگاه- شرکت سازنده (مدل)	مشخصات دستگاه
ترازو- METTLER TOLEDO (XS204)	دقت ۴ رقم اعشار
آون خلاء- WiseVen	۲۰۰ درجه سانتی گراد، خلاء ۰/۹- بار
اتوکلاو	۵۰ میلی لیتری استیل با محفظه تفلونی
آون- Memmert	۲۵۰ درجه سانتی گراد
همزن مغناطیسی- IKA RCT Basic	۳۱۰ درجه سانتی گراد، ۱۲۰۰ دور بر دقیقه
بشر	۵۰ و ۱۰۰ میلی لیتر
مگنت	۳ سانتی متر
استوانه مدرج	۱۰۰ میلی لیتر
فالكون	۵۰ میلی لیتر

۱-۲-۲- مواد اولیه و حلال های مورد استفاده

مواد مورد استفاده در این پژوهش با توجه به فاز مطالعاتی و فاز تدارکات پروژه انتخاب شد که در جدول ۱-۳ به آن ها اشاره شده است.

جدول ۳-۱- مواد اولیه و حلال های مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
روی نترات شش آبه	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck ($\geq 98\%$)
ترفتالیک اسید	H_2BDC	Merck ($\geq 98\%$)
دی متیل فرمامید	DMF	Merck ($\geq 99\%$)
تری اتیل امین	TEA	Merck ($\geq 99.5\%$)
کلروفرم	$CHCl_3$	Merck ($\geq 99\%$)
بنزویل پروکسید	$C_{14}H_{10}O_4$	Merck ($\geq 97\%$)
آب اکسیژنه	H_2O_2	Merck

۱-۳- ساخت نمونه اولیه جاذب

۱-۳-۱- سنتز اختلاط مستقیم

یکی از روش های مرسوم برای سنتز MOF، استفاده از روش سنتز اختلاط مستقیم (DM) است. این روش در

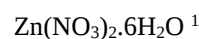
واقع روشی سریع، آسان و مقرون به صرفه می‌باشد که نیاز به صرف دما و زمان بالایی نمی‌باشد. در این روش سنتز از افزودنی‌هایی مانند پراکسیدهای آلی و معدنی جهت افزایش سطح ویژه ماده استفاده می‌شود [۱]. در این پژوهش از دو نوع ترکیب بنزوییل پراکسید (PBO) و هیدروژن پراکسید (H_2O_2) در ساختار MOF-5 به روش DM در دمای اتاق استفاده شد که تأثیر PBO در افزایش مساحت سطح ویژه به مراتب بیشتر بوده است.

مراحل سنتز اختلاط مستقیم به این صورت بود که ابتدا پیش‌ماده روی نیترات شش آبه^۱ را به عنوان فلز مرکزی با لیگاند ترفتالیک اسید^۲ به عنوان کمپلکس ساز با توجه به جدول ۴-۱ در ۲۹ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید^۳ به عنوان حلال توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل شد، سپس مخلوطی از حلال‌های تری اتیلن آمین^۴ و دی‌متیل فرمامید (به ترتیب مقدار ۲/۲ میلی‌لیتر و ۱۱ میلی‌لیتر) تحت اختلاط شدید به محلول حاوی نمک‌ها اضافه که بلافاصله یک رسوب سفید رنگ حاصل شد. پس از این مرحله به مقدار ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) از هیدروژن پراکسید (H_2O_2) یا ۰/۳۸ گرم (۱/۵ میلی‌مول) بنزوییل پراکسید به مخلوط واکنش اضافه شد و بعد از ۲ ساعت اختلاط محصولات واکنش فیلتر و آماده شستشو و از بین بردن ناخالصی‌ها شد [۱].

پس از اتمام فرآیند سنتز، رسوبات بدست آمده جدا و جهت از بین بردن ناخالصی‌ها، با حلال‌های دی‌متیل فرمامید و کلروفرم شستشو داده شد. فرآیند شستشو به این ترتیب بود که در مرحله اول ماده تهیه شده توسط حلال دی‌متیل فرمامید، جهت از بین بردن ناخالصی‌ها و در مرحله دوم به وسیله حلال کلروفرم، با میزان حلال ۳۰ میلی‌لیتر شستشو داده شد و این فرآیند برای هر مرحله سه مرتبه تکرار شد، سپس رسوبات فیلتر شد که این فیلتر توسط کاغذ صافی صورت گرفت. در نهایت رسوبات فیلتر شده جهت خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء با فشار ۰/۹- بار و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. دلیل استفاده از حلال کلروفرم در واقع برای از بین بردن حلال‌های مازاد در منافذ حفرات می‌باشد [۱ و ۸]. نمونه سنتز شده با بنزوییل پروکسید با کد نمونه DM-P-01 و نمونه سنتز شده با هیدروژن پراکسید با کد نمونه DM-H-01 مشخص شده است. شکل ۱-۱ مراحل روش سنتز اختلاط مستقیم برای تمامی نمونه‌ها این پژوهش را به صورت شماتیک نشان می‌دهد.

جدول ۴-۱- مقادیر نمک‌ها و پیش‌ماده‌های استفاده شده در سنتز به روش اختلاط مستقیم [۱].

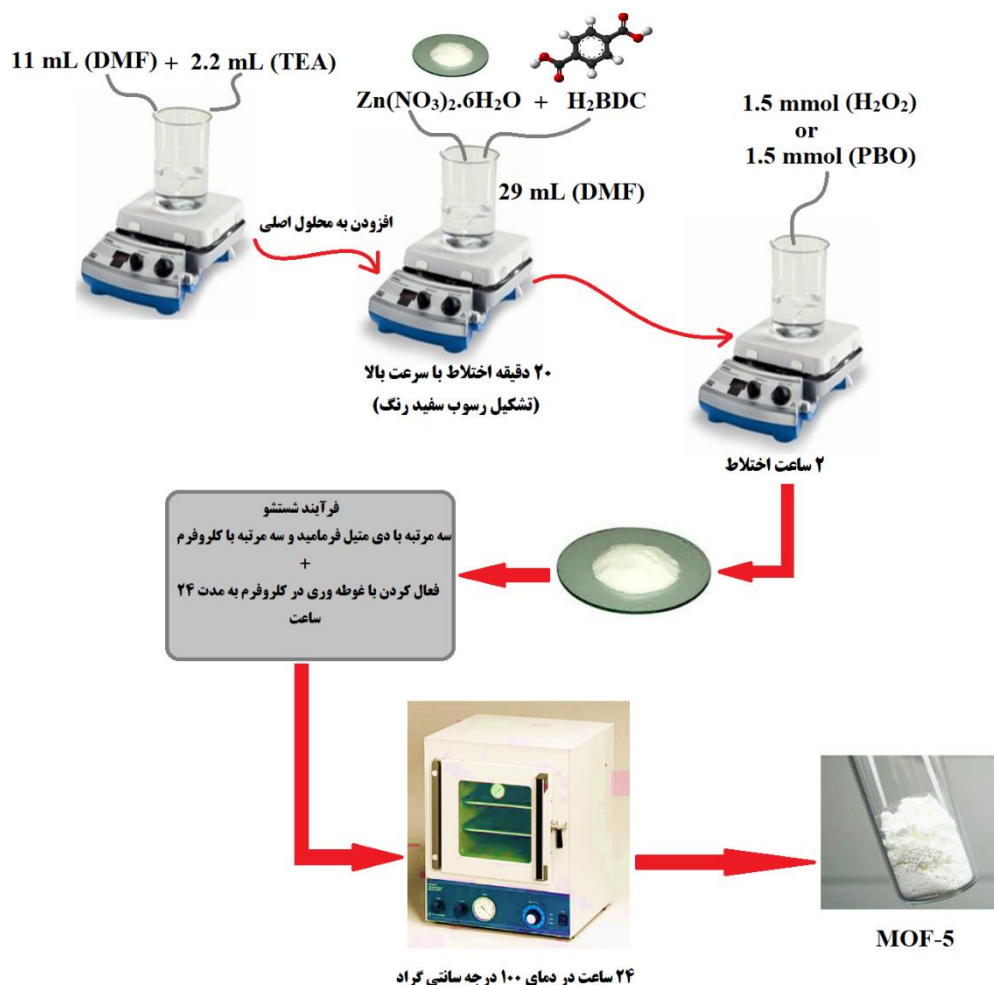
Ref.	H_2O_2 (ml)	PBO (g)	DMF (ml)	TEA (ml)	H_2BDC	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	کد سنتز
					مقدار وزنی (g)	مقدار وزنی (g)	
[۱]	۰/۱۵	-	۲۹+۱۱	۲/۲	۰/۲۲۰	۱/۰۴	DM-H-01
[۱]	-	۰/۳۸	۲۹+۱۱	۲/۲	۰/۲۲۰	۱/۰۴	DM-P-01



^۲ H_2BDC

^۳ DMF

^۴ TEA



شکل ۱-۱- شماتیک مراحل سنتز اختلاط مستقیم نمونه‌های MOF-5 در این پژوهش.

۲-۳-۱- سنتز سولوترمال

یکی دیگر از روش‌های پرکاربرد در سنتز MOF ها، روش هیدرو- سولوترمال می‌باشد. در این روش بازدهی بالا و همچنین مورفولوژی و ساختار کریستالی از نظم خاصی برخوردار است که به دلیل نحوه سنتز، تأثیر دما و فشار اتوکلاو می‌باشد [۱۰]. جدول ۵-۱ مقدار مواد اولیه و کد نمونه سنتز به روش سولوترمال (SS-01) را نشان می‌دهد. مراحل سنتز به این صورت بود که ابتدا ۲/۴۹۶ گرم ($8/4$ میلی‌مول) روی نیترات شش آب به همراه $528/0$ گرم ($3/2$ میلی‌مول) ترفتالیک اسید در 60 میلی‌لیتر حلال دی متیل فرمامید به وسیله همزن مغناطیسی به مدت 30 دقیقه در دمای 40 درجه سانتی‌گراد حل شد، سپس نمونه به درون اتوکلاو 100 میلی‌لیتری منتقل شد و در آن دمای 120 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت قرار گرفت. پس از اتمام مراحل سنتز، دما را به دمای محیط کاهش داده و رسوب حاصل جدا و شستشو داده شد. در فرآیند شستشو، ابتدا رسوبات بدست آمده در مرحله سنتز از حلال

دی متیل فرمامید و سه مرتبه، هر بار با ۳۰ میلی‌لیتر دی متیل فرمامید شستشو داده شد تا ناخالصی‌های موجود در رسوبات خارج شوند. سپس سه مرتبه نیز با حلال کلروفرم شستشو داده شد تا حلال دی متیل فرمامید خارج شود و در نهایت رسوبات را در ۳۰ میلی‌لیتر حلال کلروفرم غوطه‌ور کرده و ۲۴ ساعت زمان داده شد (هر ۱۲ ساعت کلروفرم تعویض شد) تا حلال دی متیل فرمامید باقی‌مانده از منافذ خارج شده و منجر به فعال شدن حفرات و افزایش مساحت سطح شود. لازم به ذکر است تمامی مراحل جداسازی رسوبات از حلال‌های دی متیل فرمامید و کلروفرم با استفاده از کاغذ صافی صورت گرفت. در انتها رسوبات فیلتر شده از مرحله غوطه‌وری را در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء با فشار ۰/۹- بار خشک شد [۲ و ۸]. شکل ۲-۱ به صورت شماتیک مراحل سنتز سولوترمال را نشان می‌دهد.

جدول ۵-۱- مقادیر نمک‌ها و پیش‌ماده‌های استفاده شده در سنتز به روش سولوترمال [۲].

Ref.	DMF	H ₂ BDC	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	کد سنتز
	(ml)	مقدار وزنی (g)	مقدار وزنی (g)	
[۲]	۶۰	۰/۵۲۸	۲/۴۹۶	SS-01



شکل ۱-۲- شماتیک مراحل سنتز سولوترمال نمونه های MOF-5 در این پژوهش.

۴-۱- انجام آزمون های موادی و ریزساختاری نمونه تهیه شده

پس از اتمام مراحل سنتز، جهت شناسایی ساختار و ماهیت فیزیکی ترکیبات از آنالیزها و آزمون های ریزساختار مانند XRD، FT-IR، BET، FE-SEM و TG-DSC استفاده شد. از آنالیز XRD برای تعیین ساختار کریستالی و اندازه ذرات کریستالی و همچنین فاصله بین صفحات استفاده می شود. آنالیز FT-IR برای تعیین پیوند بین عناصر مورد استفاده قرار می گیرد. از آنالیز BET جهت تعیین میزان مساحت سطح و حجم حفرات و سایت های فعال استفاده می شود. یکی دیگر از آنالیزهای تکمیلی که جهت بررسی و شناسایی MOF های سنتز شده، مورد استفاده قرار گرفته است، آنالیز TG-DSC است که روش DSC برای اندازه گیری کمی تغییرات انرژی نمونه به کار می رود. همچنین روش TG برای اندازه گیری وزن نمونه به عنوان تابعی از دما و زمان مورد استفاده قرار می گیرد. در پایان،

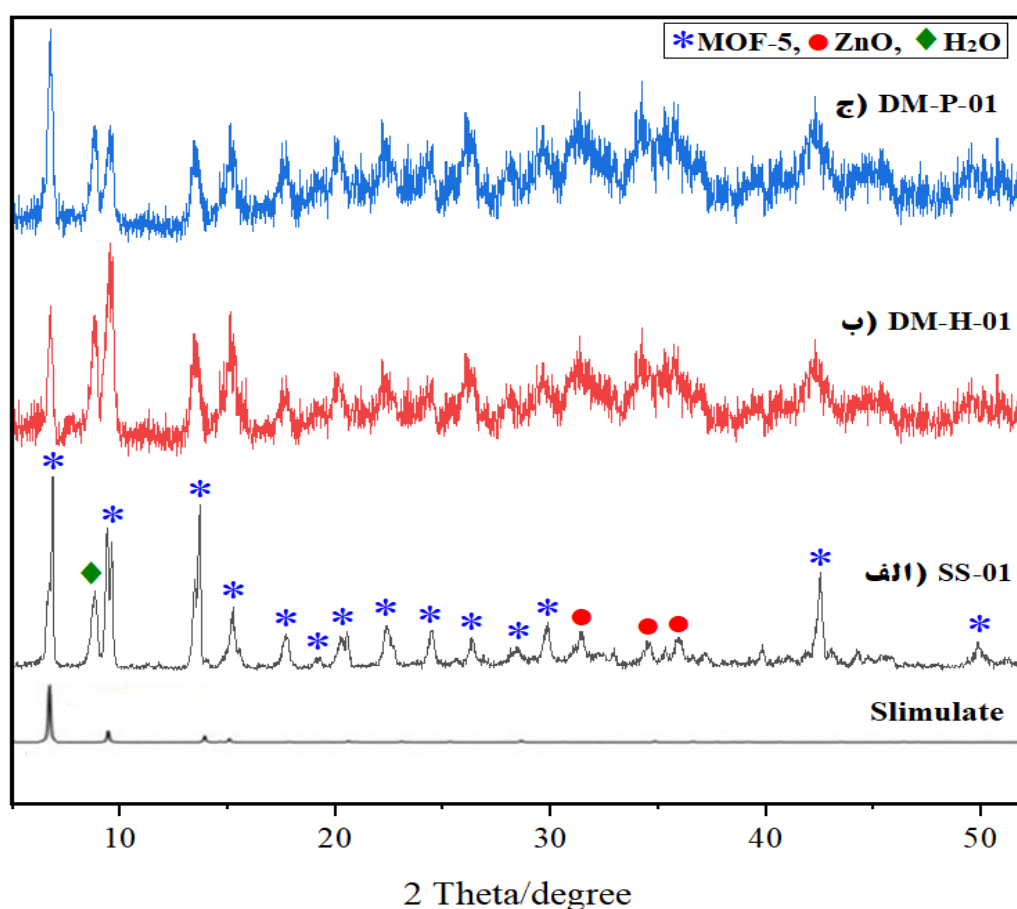
آنالیز FE-SEM نیز جهت بررسی شکل و اندازه ذرات مناسب می باشد. جدول ۶-۱ نتایج آزمون های موادی و ریزساختاری گزارش شده در تحقیقات [۱ و ۲] و همچنین نتایج آنالیزهای انجام شده نمونه های اولیه را نشان می دهد.

جدول ۶-۱- نتایج آزمون های موادی و ریزساختاری.

ردیف	آنالیز	نتایج آنالیز تحقیقات صورت گرفته	نتایج نمونه اولیه ساخته شده
۱	XRD	عدم وجود پیک های جانبی [۱]	وجود پیک های جانبی
۲	FT-IR	تایید پیوندهای چارچوب MOF-5، وجود آب در ساختار MOF-5، وجود حلال DMF [۱]	-
۳	TG-DSC	وجود آب در ساختار MOF-5، کاهش وزن شدید ناشی از تجزیه گونه های آلی در چارچوب (تجزیه ساختاری به ZnO) [۱]	-
۴	BET	مساحت سطح ویژه DM-P و DM-H به ترتیب برابر با ۲۵۳۹/۶ و ۲۸۵۸/۳ متر مربع بر گرم [۱]، مساحت سطح ویژه SS برابر با ۱۸۱۰ متر مربع بر گرم [۲]	-
۵	SEM	مرفولوژی مکعبی [۲] و شبه کروی [۱]	-

آنالیز XRD، یکی از مهمترین و اصلی ترین آنالیزهای شناخت ساختار MOF-5 می باشد. الگوی XRD هر یک از نمونه ها با داده XRD شبیه سازی شده MOF-5 [۱۱] مقایسه شده است. تطابق قابل قبول برای پیک های پراش نمونه های سنتز شده به دو روش سولوترمال و اختلاط مستقیم مشاهده می شود که نشان می دهد با استفاده از هر دو روش می توان ساختار MOF-5 را سنتز کرد. شکل ۳-۱ الگوی XRD نمونه های DM-P-01، DM-H-01 و SS-01 سنتز شده را نشان می دهد، بر اساس تحقیقات انجام شده [۱، ۱۱ و ۱۲]، شدت پیک پراش در ناحیه $2\theta = 6/8^\circ$ مستقیماً با مقدار ماده پرکننده منافذ مانند حلال متناسب است. همچنین، پیک های پراش در $2\theta = 8/8^\circ$ که در هر سه الگوی XRD نمونه های DM-P-01، DM-H-01 و SS-01 مشاهده می شود، نشان می دهد که نمونه ممکن است مقداری آب جذب کرده باشد و در نتیجه تغییرات ساختاری جزئی ایجاد شود. در واقع وجود رطوبت محیطی یا بالا بودن نسبت مولی آب به Zn^{2+} منجر به هیدرولیز و تجزیه شدن چارچوب می شود که در پی آن MOF-5 دی هیدراته و منجر به تغییر در فاز و ساختار ترکیب می شود [۱۱، ۱۳ و ۱۴]. الگوی XRD نمونه DM-P-01 (شکل ۳-۱ ج) و الگوی XRD نمونه DM-H-01 (شکل ۳-۱ ب))، نشان می دهند که نمونه های سنتز شده در حضور پراکسیدهای PBO و H_2O_2 دارای چارچوب MOF-5 بودند. با این حال، سه پیک

کوچک در موقعیت‌های ($2\theta=31/5^\circ$ ، $34/5^\circ$ و $36/0^\circ$) در الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده ظاهر می‌شود، که نشان می‌دهد مقدار کمی از ترکیبات روی احتمالاً در چارچوب به دام افتاده است. همچنین به دلیل کامل نبودن فرآیند شستشو در این سنتزها پیک موجود در موقعیت $2\theta=6/8^\circ$ دارای شدت بیشتری می‌باشد که نشان می‌دهد حلال درون منافذ باقی مانده است. MOF-5 نیز پیک‌های قوی را در این سه زاویه پراش تولید می‌کند: صفحات کریستالوگرافی (۷۵۳) در موقعیت $2\theta=31/5^\circ$ و صفحات (۷۷۱)، (۷۵۵) و (۹۳۳) در موقعیت $2\theta=34/5^\circ$ و همچنین صفحات (۹۵۱) و (۷۷۳) در موقعیت $2\theta=36^\circ$ که نشان می‌دهد سنتز به درستی انجام گرفته است. همین شرایط برای الگوی XRD نمونه SS-01 (شکل ۱-۳ الف)) نیز حاکم می‌باشد [۱].



شکل ۱-۳- الگوی XRD نمونه‌های اولیه سنتز شده الف) SS-01 ب) DM-H-01 و ج) DM-P-01.

بررسی نتایج XRD نمونه‌های اولیه DM-P-01، DM-H-01 و SS-01 نشان از وجود برخی پیک‌های جانبی و همچنین تغییر در وضعیت پیک‌ها می‌باشد که دلیلی بر مناسب نبودن مسیر سنتز (عدم رعایت نسبت‌های مولی استوکیومتری در سنتز و شستشوی نامناسب رسوبات حاصل شده پس از سنتز) می‌باشد. در فصل ۲ به بررسی تأثیر پارامترهای گفته شده برای بهبود فرآیند سنتز می‌پردازیم.

فصل ۲- :

بهینه‌سازی نمونه اولیه و تأیید محصول نهایی

۱-۲- مقدمه

الگوی XRD نمونه‌های اولیه DM-P-01، DM-H-01 و SS-01 در فصل اول نشان از وجود برخی پیک‌های جانبی و همچنین تغییر در وضعیت پیک‌ها می‌داد. بر همین اساس برای رفع این مسائل از نسبت‌های مولی اجزا، نسبت به H_2BDC (با توجه به اهمیت نسبت مولی پیش‌ماده‌ها و تأثیر آن در ساختار و ماهیت MOF) برای به حداقل رساندن خطای محاسبات استوکیومتری [۶ و ۱۲] و همچنین تغییر در فرآیند شستشو استفاده شد. که در این فصل به بررسی این پارامترها پرداخته خواهد شد.

۲-۲- تعیین روش‌ها و پارامترهای تاثیرگذار بر بهبود خواص محصول اولیه

نسبت مولی پیش‌ماده‌ها نسبت به H_2BDC برای سنتز به روش اختلاط مستقیم به صورت $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O / H_2BDC = 2/1$ ، $TEA / H_2BDC = 7.85/1$ و $DMF / H_2BDC = 258.5/1$ می‌باشد [۶]. برای محاسبه مقدار جرم پیش‌ماده‌ها از روابط زیر استفاده می‌شود. بر اساس این محاسبات، ابتدا از طریق مقدار مول پیش‌ماده‌های $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و H_2BDC می‌توان به میزان جرم مورد نیاز دست یافت. لازم به ذکر است در محاسبات، تمامی مقادیر مولی پیش‌ماده‌ها از میلی‌مول به مول تبدیل واحد شد. همچنین برای حلال‌های استفاده شده از DMF و TEA می‌توان توسط مقدار مول که از نسبت‌های مولی پیروی می‌کند، میزان حجم مصرفی را تعیین کرد.

$$m_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \frac{mmol_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{1000} \times Mw_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \frac{4 (mmol)}{1000} (mol) \times 297.49 (g/mol) = 1.189 (g)$$

$$m_{H_2BDC} = \frac{mmol_{H_2BDC}}{1000} \times Mw_{H_2BDC} = \frac{2 (mmol)}{1000} (mol) \times 166.132 (g/mol) = 0.332 (g)$$

$$ml_{DMF} = \frac{Mw_{DMF} \times mol_{DMF}}{\rho} = \frac{73.09 (g/mol) \times 0.517 (mol)}{0.945 (g/ml)} = 40 (ml)$$

$$m_{DMF} = \rho_{DMF} \times V_{DMF} = 0.945 (g/ml) \times 40 (ml) = 37.8 (g)$$

$$ml_{TEA} = \frac{Mw_{TEA} \times mol_{TEA}}{\rho} = \frac{101.193 (g/mol) \times 0.0157 (mol)}{0.725 (g/ml)} = 2.2 (ml)$$

$$m_{TEA} = \rho_{TEA} \times V_{TEA} = 0.725 (g/ml) \times 2.2 (ml) = 1.595 (g)$$

جدول ۱-۲ مقادیر پیش‌ماده‌ها با احتساب محاسبات نسبت مولی را نشان می‌دهد، که ادامه فرآیند سنتز در این پژوهش از این مقادیر استفاده شد. برای محاسبه مقادیر پیش‌ماده‌ها از روابط زیر استفاده شد:

جدول ۱-۲- مقادیر نمک‌ها و پیش‌ماده‌های استفاده شده در سنتز به روش اختلاط مستقیم با احتساب نسبت مولی.

H ₂ O ₂ (ml)	PBO (g)	DMF (ml)	TEA (ml)	H ₂ BDC		Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		کد سنتز
				مقدار مول (mmol)	مقدار وزن (g)	مقدار مول (mmol)	مقدار وزن (g)	
۰/۱۵	-	۲۹+۱۱	۲/۲	۲	۰/۳۳۲	۴	۱/۱۸۹	DM-H-02
-	۰/۳۸	۲۹+۱۱	۲/۲	۲	۰/۳۳۲	۴	۱/۱۸۹	DM-P-02
-	۰/۳۸	۲۹+۱۱	۲/۲	۲	۰/۳۳۲	۴	۱/۱۸۹	DM-P-03

در ادامه فرآیند سنتز سولوترمال از مقادیر مواد اولیه با احتساب نسبت مولی پیش‌ماده‌ها نسبت H₂BDC استفاده شد که در جدول ۲-۲ نشان داده شده است و همچنین از مقداری آب مقطر جهت ایجاد ساختار خوشه‌ای^۱ در ترکیب MOF-5 استفاده شد. نسبت مولی پیش‌ماده‌ها نسبت به H₂BDC به صورت زیر می‌باشد [۱۲].

$$\text{DMF} / \text{H}_2\text{BDC} = 121.02 / 1 \text{ و } \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{BDC} = 6.57 / 1, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{BDC} = 1 / 0.38$$

بر اساس این محاسبات، میزان جرم پیش‌ماده‌های Zn(NO₃)₂.6H₂O و H₂BDC مورد استفاده، از طریق مقدار مول مصرفی که از نسبت‌های مولی پیروی می‌کند بدست می‌آید. همچنین مقدار حجم مصرفی حلال‌های استفاده شده در فرآیند سنتز سولوترمال، با استفاده از نسبت مولی تعیین شده بر حسب مقدار مول H₂BDC تعیین می‌شود.

$$m_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{mmol}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}}}{1000} \times M_{\text{W}_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5.5 \text{ (mmol)}}{1000} (\text{mol}) \times 297.49 \text{ (g/mol)} = 1.66 \text{ (g)}$$

$$m_{\text{H}_2\text{BDC}} = \frac{\text{mmol}_{\text{H}_2\text{BDC}}}{1000} \times M_{\text{W}_{\text{H}_2\text{BDC}}} = \frac{2.11 \text{ (mmol)}}{1000} (\text{mol}) \times 166.132 \text{ (g/mol)} = 0.352 \text{ (g)}$$

$$m_{\text{DMF}} = \frac{M_{\text{W}_{\text{DMF}}} \times \text{mol}_{\text{DMF}}}{\rho} = \frac{73.09 \text{ (g/mol)} \times 0.5107 \text{ (mol)}}{0.945 \text{ (g/ml)}} = 39.5 \text{ (ml)}$$

$$m_{\text{DMF}} = \rho_{\text{DMF}} \times V_{\text{DMF}} = 0.945 \text{ g/ml} \times 39.5 \text{ (ml)} = 37.32 \text{ (g)}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{W}_{\text{H}_2\text{O}}} \times \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho} = \frac{18 \text{ (g/mol)} \times 0.0277 \text{ (mol)}}{1 \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right)} = 0.5 \text{ (ml)}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ (g/ml)} \times 0.5 \text{ (ml)} = 0.5 \text{ (g)}$$

¹ Cluster

جدول ۲-۲- مقادیر نمک‌ها و پیش‌ماده‌های استفاده شده در سنتز به روش سولوترمال با احتساب نسبت مولی.

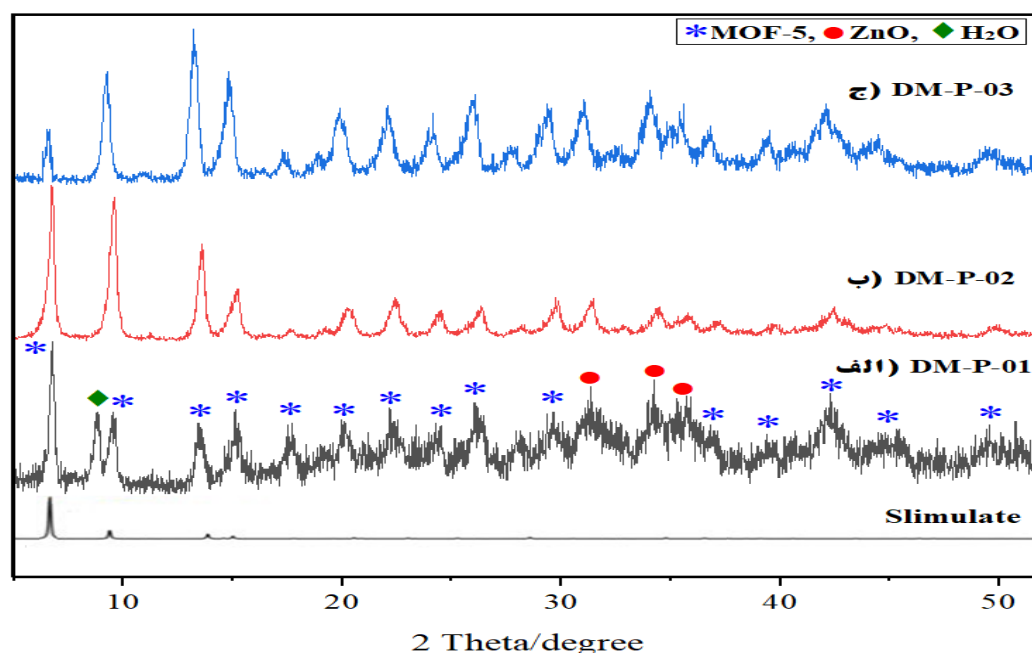
H ₂ O (ml)	DMF (ml)	H ₂ BDC		Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		کد سنتز
		مقدار مول (mmol)	مقدار وزن (g)	مقدار مول (mmol)	مقدار وزن (g)	
۰/۵	۳۹/۵	۲/۱۱	۰/۳۵۲	۵/۵	۱/۶۶	SS-02
۰/۵	۳۹/۵	۲/۱۱	۰/۳۵۲	۵/۵	۱/۶۶	SS-03

در فرآیند شستشو، استفاده از حلال کلروفرم بسیار در فعال کردن منافذ و افزایش مساحت سطح ویژه تأثیرگذار می‌باشد، طوری که این میزان تأثیرگذاری برابری می‌کند با افزودنی‌ها و یا لیگاندی‌هایی که برای افزایش مساحت سطح ویژه در ساختار یک MOF استفاده می‌شود [۱۵]. فرآیند شستشو در نمونه‌های DM-H-02، DM-P-02 و SS-02 به این صورت می‌باشد که در مرحله اول رسوبات تهیه شده از ظرف اتوکلاو خارج و جهت شستشوی ناخالصی‌ها و مواد اولیه واکنش نداده، در ۲۵ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل فرمامید به مدت ۱۲ ساعت غوطه‌ور و پس از آن توسط سانتریفیوژ جدا گردید که این مرحله سه مرتبه تکرار شد. پس از آن دو مرتبه در ۲۵ میلی‌لیتر کلروفرم شستشو و سانتریفیوژ شد و در نهایت در ۲۵ میلی‌لیتر کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور گردید. لازم به ذکر است که هر ۱۲ ساعت کلروفرم تعویض شد تا تمامی منافذ و حفرات فعال شوند. فرآیند شستشو در نمونه‌های DM-H-03، DM-P-03 و SS-03 مشابه با فرآیند شستشو در نمونه‌های DM-H-02، DM-P-02 و SS-02 بود با این تفاوت که رسوبات حاصل شده ۳ مرتبه با دی‌متیل فرمامید بدون زمان ماندگاری شستشو و سانتریفیوژ شد.

۲-۳- اعمال روش‌ها و تغییر پارامترهای تأثیرگذار و بررسی موادی و ریزساختاری محصولات بدست آمده

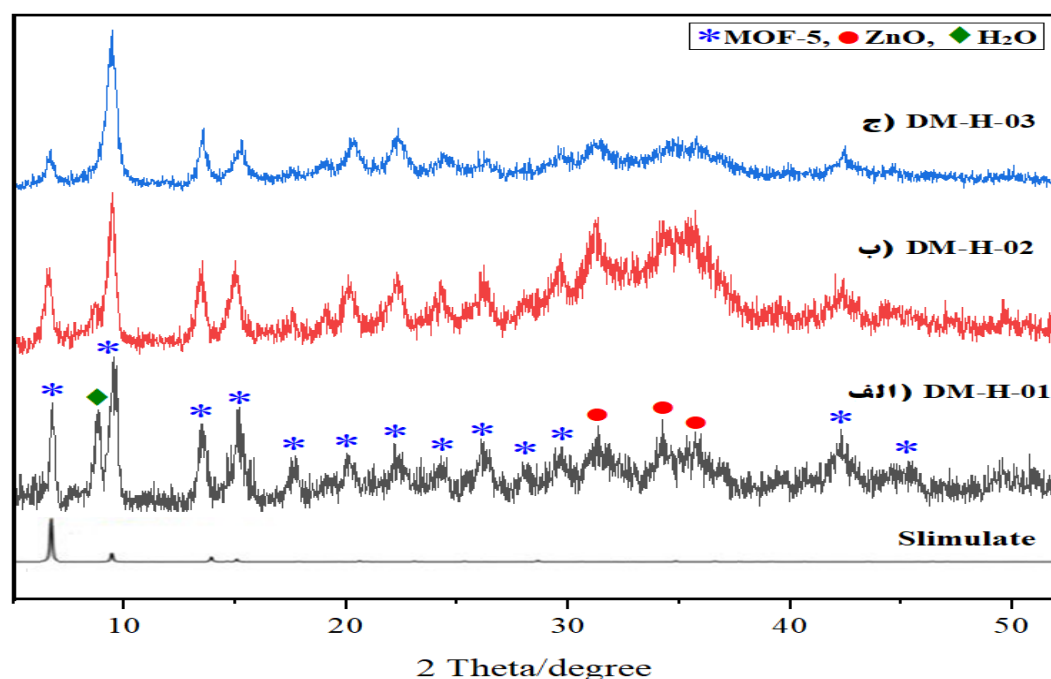
۲-۳-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

در شکل ۲-۱ الگوی XRD نمونه‌های DM-P-01، DM-P-02 و DM-P-03 مقایسه شده است، همانطور که در شکل ۲-۱ (ب) مشاهده می‌شود با تغییر فرآیند شستشو، شدت پیک در موقعیت $2\theta = 6/8^\circ$ کم شده است و همچنین پیک موقعیت $2\theta = 8/8^\circ$ مشاهده نمی‌شود. شکل ۲-۱ (ج)، به دلیل عدم نگهداری رسوبات در حلال DMF باعث نفوذ کمتر حلال در منافذ شده است که پایین بودن شدت پیک $2\theta = 6/8^\circ$ گویای این امر می‌باشد.



شکل ۱-۲- الگوی XRD نمونه سنتز شده به روش اختلاط مستقیم الف) DM-P-01: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید، ۳ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با کاغذ فیلتر، ب) DM-P-02: ۲ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید که هر مرتبه ۱۲ ساعت غوطه‌ور، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ، ج) DM-P-03: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فرمامید، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ.

شکل ۲-۲ تأثیر فرآیند شستشو بر الگوی XRD نمونه‌های DM-H-01، DM-H-02 و DM-H-03 را نشان می‌دهد، همانطور که در شکل ۲-۲ ب) مشاهده می‌شود با تغییر فرآیند شستشو، شدت پیک در موقعیت‌های $2\theta = 6/8^\circ$ و $2\theta = 8/8^\circ$ کم شده است ولی پیک موقعیت $2\theta = 8/8^\circ$ به طور کامل حذف نشده است که با تغییر در فرآیند شستشو (شکل ۲-۲ ج)) پیک موقعیت $2\theta = 8/8^\circ$ حذف شد و کمتر شدن شدت پیک $2\theta = 6/8^\circ$ به دلیل عدم نگهداری رسوبات در حلال DMF که باعث نفوذ کمتر حلال در منافذ شده است، قابل ملاحظه است.

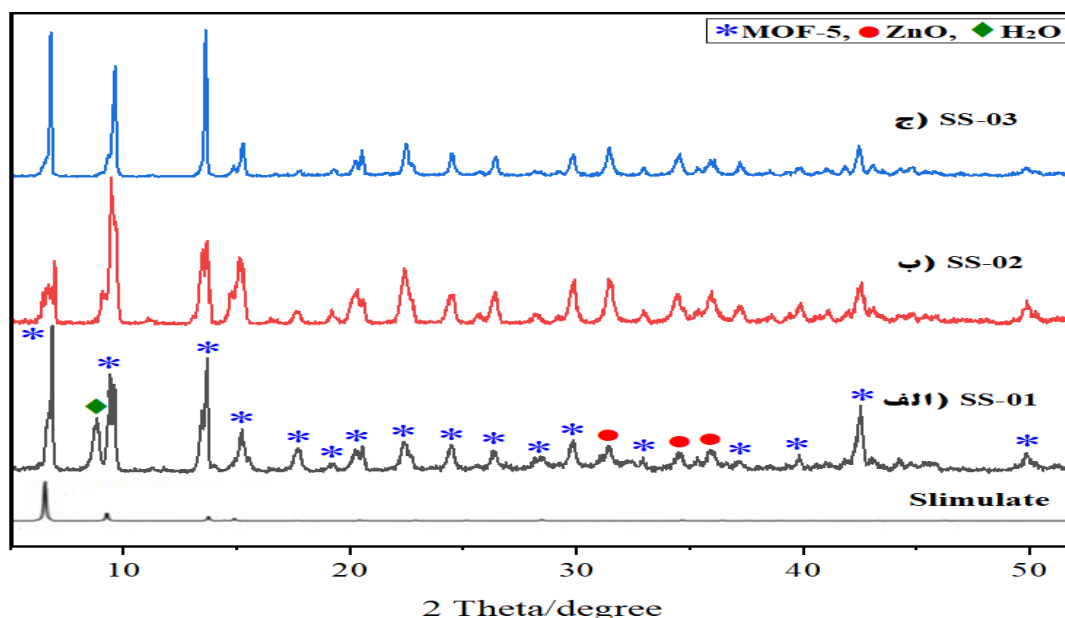


شکل ۲-۲- الگوی XRD نمونه سنتز شده به روش اختلاط مستقیم، الف) DM-H-01: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فراماید، ۳ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با کاغذ فیلتر، ب) DM-H-02: ۲ مرتبه شستشو در دی متیل فراماید که هر مرتبه ۱۲ ساعت غوطه‌ور، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ، ج) DM-H-03: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فراماید، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ.

الگوی XRD برای نمونه‌های SS-01، SS-02 و SS-03 حاصل از سنتز سولوترمال در شکل ۲-۳ نشان داده شده است که این روش در غیاب TEA، میزان کریستالینیتی نسبی بالاتری نسبت به روش اختلاط مستقیم در حضور TEA می‌دهد. در این روش با توجه به شرایط سنتز که تحت دما و فشار نسبتاً بالایی در مقایسه با روش‌های اختلاط مستقیم می‌باشد، احتمال به دام افتادن ترکیبات روی در منافذ بیشتر می‌باشد چرا که اثرات پر شدن منافذ از ترکیبات روی (و تا حدودی مولکول‌های حلال) نیز مسئول تغییرات مشخص در شدت‌های پیک XRD و نسبت شدت پیک در موقعیت $2\theta = 9/7^\circ$ به شدت پیک در $2\theta = 6/8^\circ$ می‌تواند به عنوان روش تشخیصی برای پیش‌بینی خصوصیات جذب ماده از نوع MOF-5 استفاده شود (نسبت شدت پیک در موقعیت $2\theta = 9/7^\circ$ به شدت پیک در $2\theta = 6/8^\circ$ را R1 نامیده می‌شود) یعنی هرچه نسبت شدت کمتر باشد، ماده متخلخل‌تر است. همچنین نسبت شدت کم با مساحت سطح ویژه نسبتاً بالا ارتباط دارد [۱۲]. علاوه بر مقدار کم R1، شدت بالای پیک در $2\theta = 13/8^\circ$ نشان دهنده میزان درهم آمیختگی^۱ ساختار مکعبی MOF-5 است که مربوط به بازتاب صفحه (۴۰۰) از ساختار MOF-5 است. در حالیکه شدت این پیک در MOF-5 کمتر باشد، میزان درهم آمیختگی کمتر و مساحت سطح

^۱ Interpenetrate

ویژه بالاتر را نشان می‌دهد. در ساختار MOF-5 که دارای درهم آمیختگی می‌باشد، پیک در $2\theta = 13/8^\circ$ به دلیل بازتاب‌های $(-4, 0, 2)$ و پیک در $2\theta = 6/8^\circ$ به دلیل صفحات $(-2, 0, 1)$ است [۱۲]. الگوی XRD نمونه SS-02 به دلیل کامل و درست بودن فرآیند شستشو، میزان شدت پیک در موقعیت $2\theta = 13/8^\circ$ به نسبت نمونه SS-01 کمتر می‌باشد که نشان دهنده درهم آمیختگی کمتر و مساحت سطح ویژه بیشتر است.



شکل ۳-۲- الگوی XRD نمونه سنتز شده به روش سولوترمال الف) SS-01: ۳ مرتبه شستشو در دی متیل فرماید، ۳ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با کاغذ فیلتر، ب) SS-02: ۲ مرتبه شستشو در دی متیل فرماید که هر مرتبه ۱۲ ساعت غوطه‌ور، ۲ مرتبه شستشو در کلروفرم و غوطه‌ور نمودن در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت، جداسازی رسوبات با سانتریفیوژ، ج) SS-03: سه مرتبه شستشو در دی متیل فرماید بدون غوطه‌ور کردن و پس از آن دو مرتبه با کلروفرم شستشو داده و در نهایت در کلروفرم به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور نموده و رسوبات با سانتریفیوژ جدا شدند.

شکل ۴-۲، الگوی XRD نمونه‌های بهینه DM-P-03، DM-H-03 و SS-03 از بخش سنتز را نشان می‌دهد. تفاوت مشخص در الگوهای XRD محصولات MOF-5، مقدار R_1 (نسبت شدت پیک در موقعیت $2\theta = 9/7^\circ$ به شدت پیک در $2\theta = 6/8^\circ$) است. شدت پیک‌ها در شکل ۴-۲ نشان می‌دهد که مقدار R_1 از محصولات MOF-5 به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

$$R_1(\text{DM-P-03}) (6.12) > R_1(\text{DM-H-02}) (3.73) > R_1(\text{SS-03}) (0.767)$$

مقدار R_1 پس از افزودن BPO تا حد زیادی افزایش می‌یابد، در حالی که در حضور H_2O_2 اندکی کاهش می‌یابد. چن^۱ و همکاران [۱۲]، نشان دادند که هرچه مقدار R_1 کمتر باشد، MOF-5 متخلخل‌تر است. از طرفی در

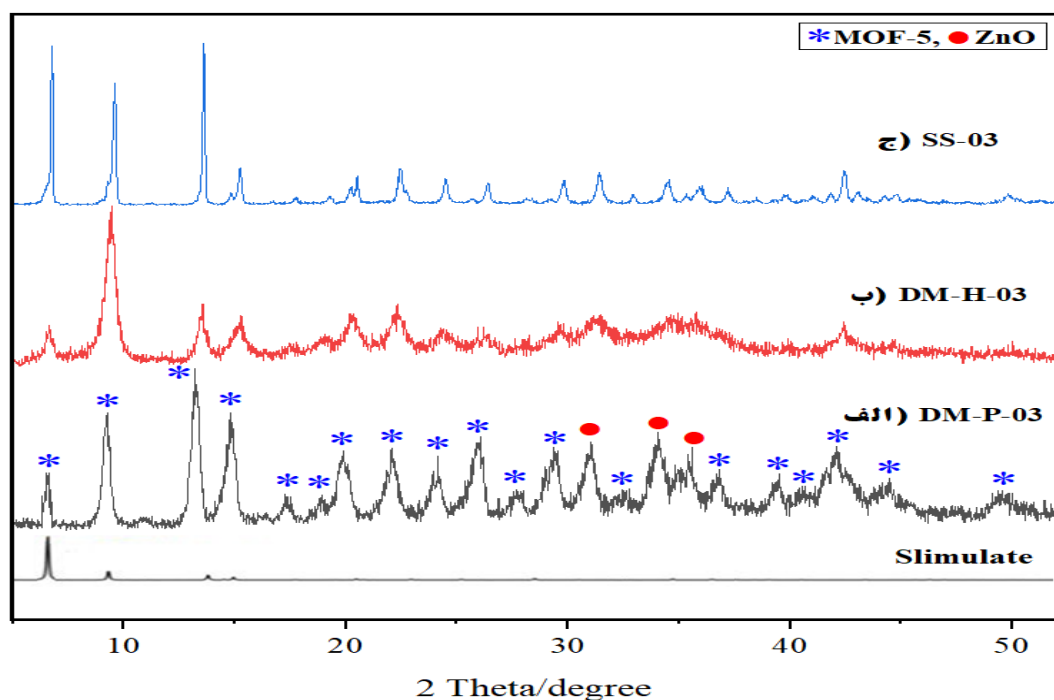
¹ Chen

تحقیق صورت گرفته توسط ژائو^۱ و همکاران [۱]، نشان داده شد که تأثیر پراکسید PBO بر خاصیت منافذ MOF-5 و تخلخل به مقدار R_1 وابسته نمی‌باشد به عبارت دیگر مقدار بالای R_1 ، تخلخل کم را نشان نمی‌دهد. برای اثبات بهتر دلایل ذکر شده می‌توان از آنالیز BET برای سنجش میزان تخلخل استفاده کرد. جدول ۲-۳ اندازه بلورک‌ها محاسبه شده از روش دبای شرر برای سه پیک اصلی نمونه‌های بهینه را نشان می‌دهد. متوسط اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های SS-03، DM-P-03 و DM-H-03 در جدول ۲-۳ گزارش شده است. مرز دانه‌ها نقش مهمی در افزایش ظرفیت جذب هیدروژن دارند. پهن شدگی پیک‌ها در اثر کاهش اندازه بلورک‌های ماده به معنی افزایش مرز دانه‌های ماده است و مرز دانه‌ها به دلیل تراکم اتمی کم قابلیت نفوذ اتم‌های هیدروژن به درون ماده را افزایش می‌دهند.

جدول ۲-۳- متوسط اندازه بلورک‌های محاسبه شده به روش دبای شرر برای نمونه‌های بهینه

متوسط اندازه بلورک‌ها (نانو متر)	کد نمونه
۳۷/۲	SS-03
۱۸/۵	DM-P-03
۱۶/۸	DM-H-03

¹ Zhao



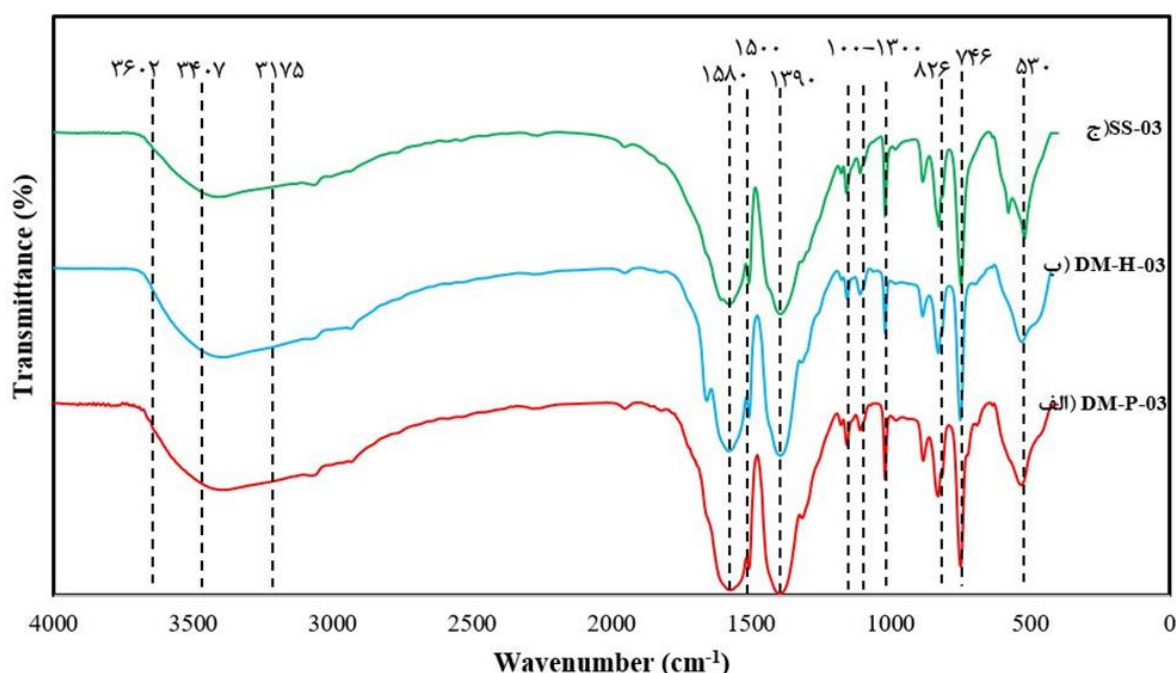
شکل ۲-۴- مقایسه الگوی XRD نمونه‌های الف) DM-P-03، ب) DM-H-03 و ج) SS-03.

۲-۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز FTIR

نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی بین عناصر موجود در یک ترکیب است. طیف سنجی مادون قرمز با دستگاه Perkin elmer spectrum RXI موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی از طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ انجام شد، بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از طیف‌های نمونه‌های سنتز شده به دو روش سولوترمال (SS) و اختلاط مستقیم (DM) مشاهده می‌شود که در هر دو روش سنتز، پیوند بین عناصر به درستی تشکیل شده است که در ادامه به‌طور کامل تفسیر خواهد شد. در شکل ۲-۵ نتایج طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های SS-03، DM-H-02 و DM-P-03 نشان داده شده است.

دو پیک قوی مشخص در محدوده 1580 cm^{-1} و 1390 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه آنیونی کربوکسیلات (COO^-) در ساختار لیگند H_2BDC می‌باشد. همچنین پیک شارپ موجود در محدوده 1506 cm^{-1} با ارتعاشات کششی پیوند ($\text{C}=\text{C}$) در حلقه آروماتیک مربوط به H_2BDC مطابقت دارد [۱۶]. پیک‌های موجود در محدوده 826 cm^{-1} و 744 cm^{-1} می‌تواند با ارتعاشات خمشی گروه ($\text{C}-\text{H}$) مربوط به حلقه آروماتیک لیگاند H_2BDC مطابقت داشته باشد. پیک موجود در ناحیه 744 cm^{-1} به مراتب دارای شدت بیشتری نسبت به پیک 826 cm^{-1} است که شاخصه مربوط به الگوی پیک MOF-5 می‌باشد [۱۳]. پیک وسیع و پهن موجود در ناحیه $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند کششی گروه ($\text{O}-\text{H}$) می‌باشد که نشان دهنده وجود مقادیر اندکی رطوبت و آب ساختاری در ترکیبات است. پیک شارپ موجود در ناحیه 1380 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی

(O-H) گروه (COOH) و پیک‌های موجود در ناحیه $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای کششی (C-O) گروه کربوکسیلات می‌باشد [۱۴]. در نمونه SS-03 پیک‌های موجود در ناحیه 533 ، 744 و 1500 cm^{-1} به دلیل افزودن آب دارای شدت بیشتری نسبت به موقعیت پیک‌ها در نمونه‌های DM-P-03 و DM-H-03 می‌باشد. افزودن آب در سنتز منجر به شارپ شدن پیک 533 cm^{-1} و ایجاد پیک در ناحیه 667 cm^{-1} شده است [۱۶]. وجود پیک ضعیف در ناحیه 1660 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی (CON-) مربوط به حلال DMF است که به دلیل مسدود کردن حفرات MOF-5 و گیر افتادن در حفرات است که می‌تواند به طور کامل با حلال کلروفرم جایگزین شود [۱۴].

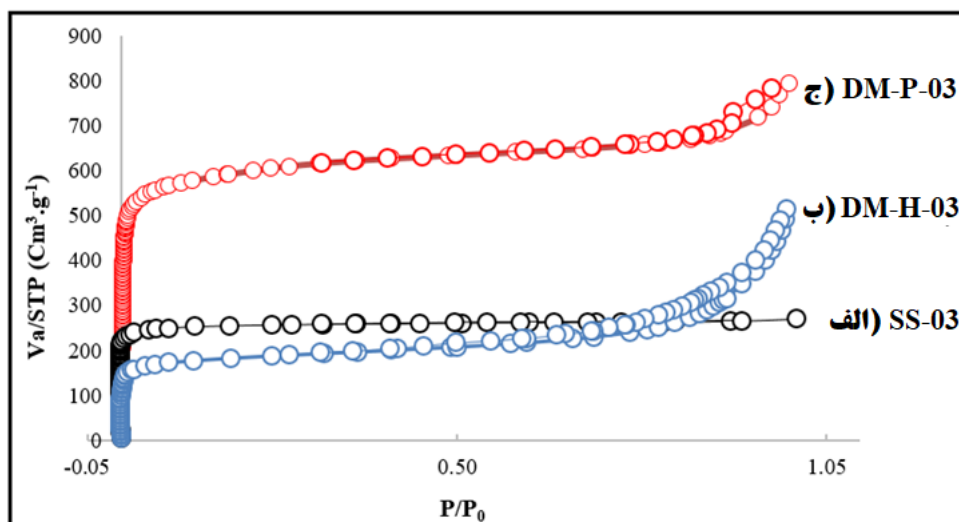


شکل ۵-۲- نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های الف) DM-P-03، ب) DM-H-03 و ج) SS-03.

۳-۲-۳- آنالیز جذب و واجذب نیتروژن (BET)

برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و قطر حفرات نمونه‌های MOF-5 سنتز شده از آنالیز BET استفاده شده و با مطالعات و نمونه‌های سنتزی سایر محققان [۴، ۵، ۷، ۸ و ۱۲] که در این زمینه انجام شده مورد مقایسه قرار گرفته است. اندازه‌گیری جذب و واجذب N_2 توسط دستگاه Belsorp II موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج انجام شد. قبل از اندازه‌گیری، تمام نمونه‌ها با گاززدایی در دمای 523 کلوین برای مدت ۴ ساعت در محیط خلاء فعال شدند. برای اندازه‌گیری جذب، از N_2 با خلوص بالا (۹۹/۹۹۹ درصد) استفاده شد. ایزوترم‌های جذب و واجذب N_2 از محصولات در ۷۷ کلوین بدست آمدند. نمودارهای ایزوترم جذب و واجذب N_2 نمونه‌های SS-03، DM-P-03 و DM-H-03 نشان می‌دهد که از ایزوترم جذب نوع IV تبعیت می‌کند که این نوع ایزوترم مربوط به ترکیبات

مزوپروس می‌باشد. شکل ۶-۲ نمودار جذب و واجذب برای هر یک از این نمونه‌های SS-03، DM-P-03 و DM-H-03 نشان می‌دهد. این ترکیبات دارای منافذ بین ۵۰-۱ نانومتر می‌باشند. در آنالیز BET، میزان مساحت سطح ویژه، میانگین قطر حفرات، مجموع حجم حفرات و حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد و برای گزارش آنالیز BET شرح این اطلاعات نیاز می‌باشد که در جدول ۴-۲ گزارش شده است.



شکل ۶-۲: ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های الف) SS-03، ب) DM-H-03 و ج) DM-P-03.

جدول ۴-۲: نتایج حاصل از آنالیز BET برای نمونه‌های DM-P-03، SS-03 و DM-H-03.

نمونه	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	مجموع حجم حفره‌ها (cm ³ /g)	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	حجم گاز N ₂ جذب شده در حالت استاندارد (cm ³ /g)
DM-P-03	۲۳۰۷	۱/۲۱۲	۲/۱۰۱	۵۳۰/۱۳
SS-03	۱۰۲۲/۳	۰/۴۱۷	۱/۶۳۴	۲۳۴/۸۸
DM-H-03	۷۰۰/۸۳	۰/۷۸۴	۴/۴۷۶	۱۶۱/۰۲

بر اساس نتایج بدست آمده (جدول ۴-۲)، نمونه DM-P-03 دارای بالاترین میزان مساحت سطح ویژه ۲۳۰۷ m²/g و حجم حفرات ۱/۲۱۲ cm³/g است و در کنار آن نمونه DM-H-03 دارای مساحت سطح و حجم حفرات کمتری است که به ترتیب ۷۰۰/۸۳ m²/g و ۰/۷۸۴ cm³/g می‌باشد. این افزایش مساحت سطح برای نمونه DM-P-03 به دلیل وجود پیوند O- در ساختار بنزوئیل پراکسید و اندازه ذرات کوچکتر نسبت به نمونه SS-03 است [۱۲]، همچنین نمونه SS-03 به دلیل ساختار مکعبی و ابعاد بزرگتر با فاز کریستالینیت بیشتر، مقدار

مساحت سطح کمتری نسبت به نمونه حاوی بنزوئیل پراکسید می باشد [۹]. در جدول ۵-۲ مساحت سطح ویژه بدست آمده از آنالیز BET نمونه های سنتز شده (DM-H-03، DM-P-03، SS-03) با نتایج سایر محققین [۵، ۸ و ۱۲] مقایسه شده است.

جدول ۵-۲- مقایسه مساحت سطح ویژه نمونه های سنتز شده با نتایج سایر محققین.

نوع نمونه	روش سنتز	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	Ref.
MOF-5	Direct Mixing	۱۳۹۰	[۵]
MOF-5	Solvothermal	۱۷۸۵	[۸]
MOF-5	Direct Mixing	۲۸۵۸	[۱۲]
DM-P-03	Direct Mixing	۲۳۰۷	سنتز شده
SS-03	Solvothermal	۱۰۲۲/۳	سنتز شده
DM-H-03	Direct Mixing	۷۰۰/۸۳	سنتز شده

۴-۳-۲- آنالیز وزن سنجی^۱ - گرماسنجی افتراقی^۲ (TG-DSC)

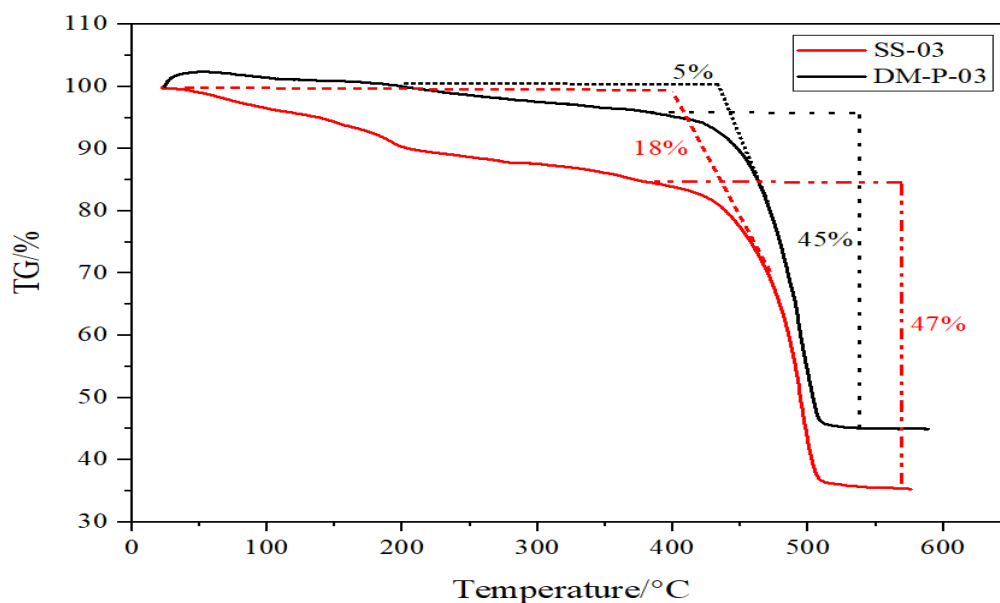
آنالیز TG-DSC یکی دیگر از آنالیزهایی است که از طریق آن می توان به میزان پایداری حرارتی ترکیبات و ناخالصی های موجود در چارچوب های فلز-آلی پی برد. در آنالیز TG معمولاً از دمای محیط تا دمای تجزیه شدن ساختار صورت می گیرد. با توجه به اینکه ساختار چارچوب های فلز-آلی از ترکیب نمک فلزی معدنی به عنوان فلز مرکزی و هیدروکربن های آلی به عنوان اتصال دهنده (لیگاند) تشکیل می شود، دارای پایداری حرارتی به نسبت بالایی می باشند [۶ و ۱۲]. میزان پایداری حرارتی نمونه MOF-5 بین ۴۵۰-۵۰۰ درجه سانتی گراد می باشد [۱]. با توجه به شرایط و روش های سنتز MOF-5 مقدار کاهش وزن در محدوده دمای ۲۴۰-۲۵۰ درجه سانتی گراد، بین ۲/۸ تا ۱۳ درصد وزنی است که مربوط به رطوبت های سطحی، آب ساختاری و حلال های موجود در ترکیب می باشد [۱ و ۱۷]. کاهش وزن در محدوده دمای ۴۱۰-۲۴۰ درجه سانتی گراد، مربوط به تبدیل شدن ترکیبات Zn از قبیل Zn(OH)₂ و Zn(NO₃)₂ به ZnO می باشد [۱]. ترکیب هیدروکسید روی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک می شود ولی تجزیه این ترکیب همانطور که اشاره شد در دمای بالاتر از ۳۰۰ درجه صورت می گیرد [۱۹]. در مرحله آخر، مقدار کاهش وزنی که در محدوده دمای ۴۹۵-۴۵۰ صورت می گیرد ناشی از تجزیه ساختاری MOF-5 می باشد که بر اساس محاسبات تئوری، میزان کاهش وزن ۵۷/۷ درصد وزنی برای MOF-5

¹Thermogravimetry

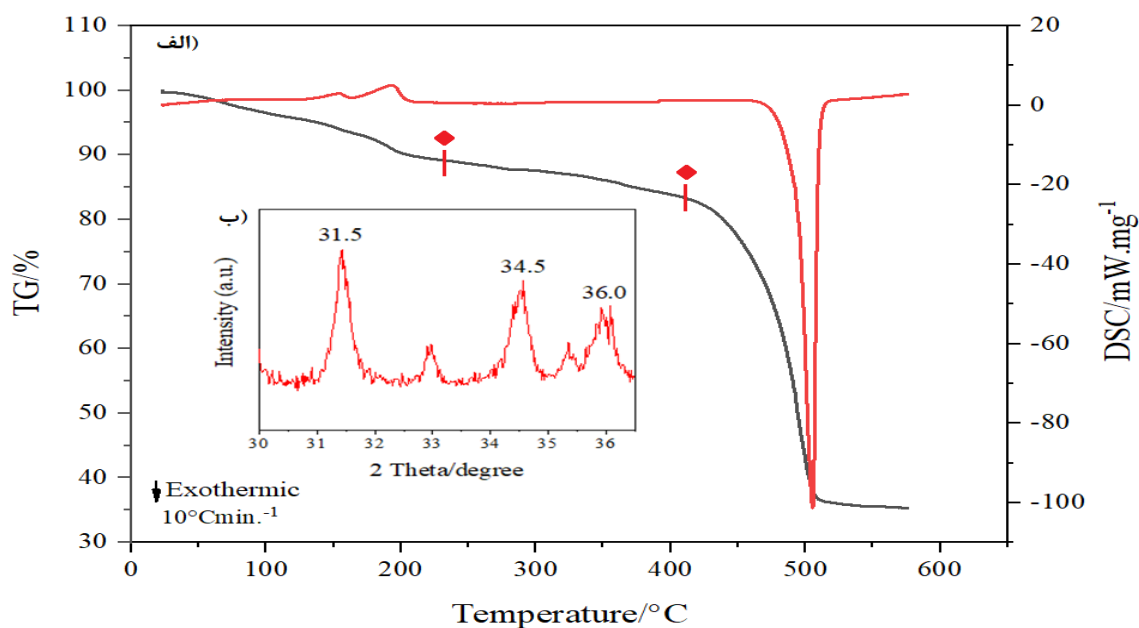
² differential Scanning Calorimetry

گزارش شده است که اختلاف این مقدار با نتایج تجربی نشان‌دهنده باقی ماندن ترکیبات Zn در ساختار می‌باشد [۱] و ۱۸].

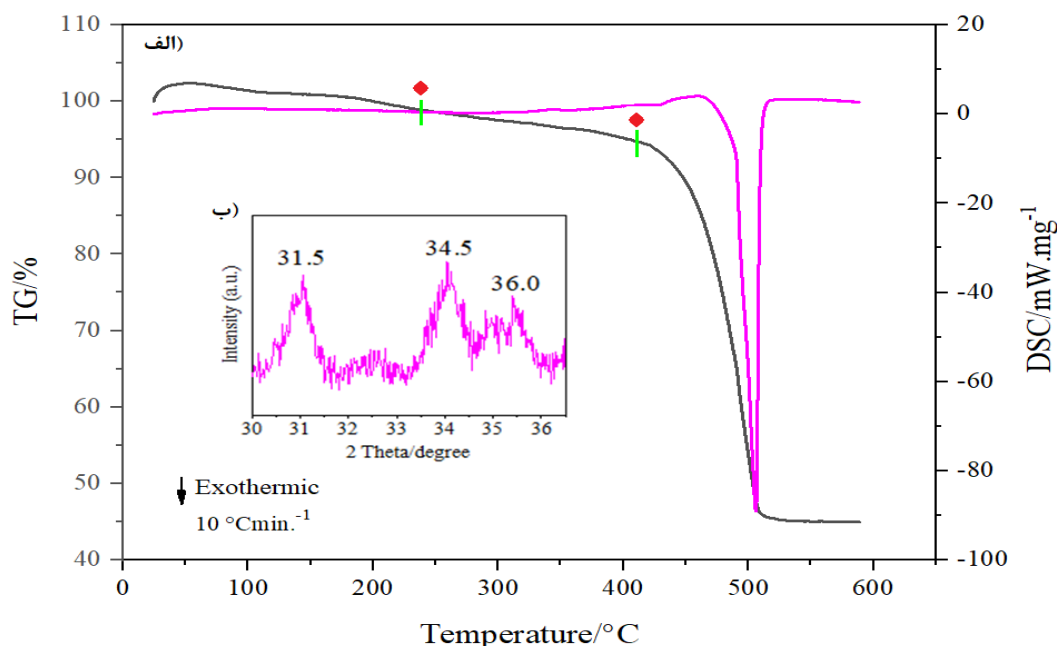
آنالیز TG-DSC نمونه‌های DM-P-03 و SS-03 با استفاده از دستگاه Mettler Toledo DSC1 موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج با شرایط دمایی ۶۰۰-۲۵ درجه‌سانتی‌گراد تحت اتمسفر هوا با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. با توجه به نمودار TG (شکل ۷-۲) مشاهده می‌شود که نمونه DM-P-03 در محدوده‌ی دمایی ۴۱۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد دارای کاهش وزنی جزئی (۵ درصد) بوده ولی نمونه SS-03 دارای کاهش وزن ۱۸ درصد وزنی می‌باشد که این کاهش وزن ناشی از وجود رطوبت و حلال DMF در حفرات ساختار و همچنین ترکیبات Zn به دام افتاده در چارچوب می‌باشد [۱ و ۱۲]. شکل ۸-۲ و ۹-۲ نتایج آنالیز TG-DSC به ترتیب برای هر یک از نمونه‌های SS-03 و DM-P-03 را نشان می‌دهند. برای نمونه SS-03 (شکل ۸-۲ الف)) دو پیک گرماگیر در ناحیه ۱۵۵ و ۱۹۸ درجه سانتی‌گراد وجود دارد که به ترتیب مربوط به خشک شدن هیدروکسید روی و تبخیر حلال دی‌متیل فرمامید می‌باشد. همچنین پیک شارپ گرمازا موجود در ناحیه ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه ساختار MOF-5 می‌باشد، شکل ۸-۲ (ب) پیک‌های XRD مربوط به ترکیبات Zn به دام افتاده در چارچوب نمونه SS-03 را نشان می‌دهد که احتمالاً کاهش وزن نمونه در محدوده دمایی ۴۱۰-۲۴۰ درجه سانتی‌گراد که با علامت ♦ روی منحنی (شکل ۸-۲ الف)) مشخص شده است، مربوط به حذف این ترکیبات باشد [۱ و ۱۲]. در نمونه SS-03 و نمونه‌هایی که همانند آن از روش سولوترمال برای سنتز استفاده شده است، به دلیل شرایط سنتز و ساختار MOF-5 دارای تخلخل‌هایی است که مقدار DMF بیشتری در حفرات محبوس می‌شود و به همین امر میزان کاهش وزن در دمای قبل از تجزیه شدن بیشتر است [۱۲ و ۱۹]. در شکل ۹-۲ برای نمونه DM-P-03 مشاهده می‌شود وزن نمونه از محدوده دمایی ۴۲۰-۲۵ تقریباً ۵ درصد وزنی کاهش پیدا کرده است و هیچ پیک گرماگیر مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد ساختار این ترکیب به گونه‌ای است که مقدار حلال DMF کمتری در چارچوب وجود دارد [۱]، همچنین با توجه به شکل ۹-۲ (ب) و محدوده کاهش وزن مشخص شده با علامت ♦ و مقایسه آن با منحنی نمونه SS-03 (شکل ۸-۲) می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً مقدار ترکیبات Zn به دام افتاده در نمونه DM-P-03 به مراتب کمتر از نمونه SS-03 می‌باشد. همچنین پیک شارپ گرمازا در ناحیه ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه ساختار MOF-5 می‌باشد که شروع تجزیه شدن از دمای ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفته است.



شکل ۷-۲- مقایسه منحنی TG نمونه‌های DM-P-03 و SS-03.



شکل ۸-۲- منحنی TG-DSC برای نمونه SS-03 در شرایط دمایی ۶۰۰-۲۵ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر هوا و با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه: الف) منحنی TG-DSC و ب) پیک‌های XRD ترکیبات Zn به دام افتاده در چارچوب.

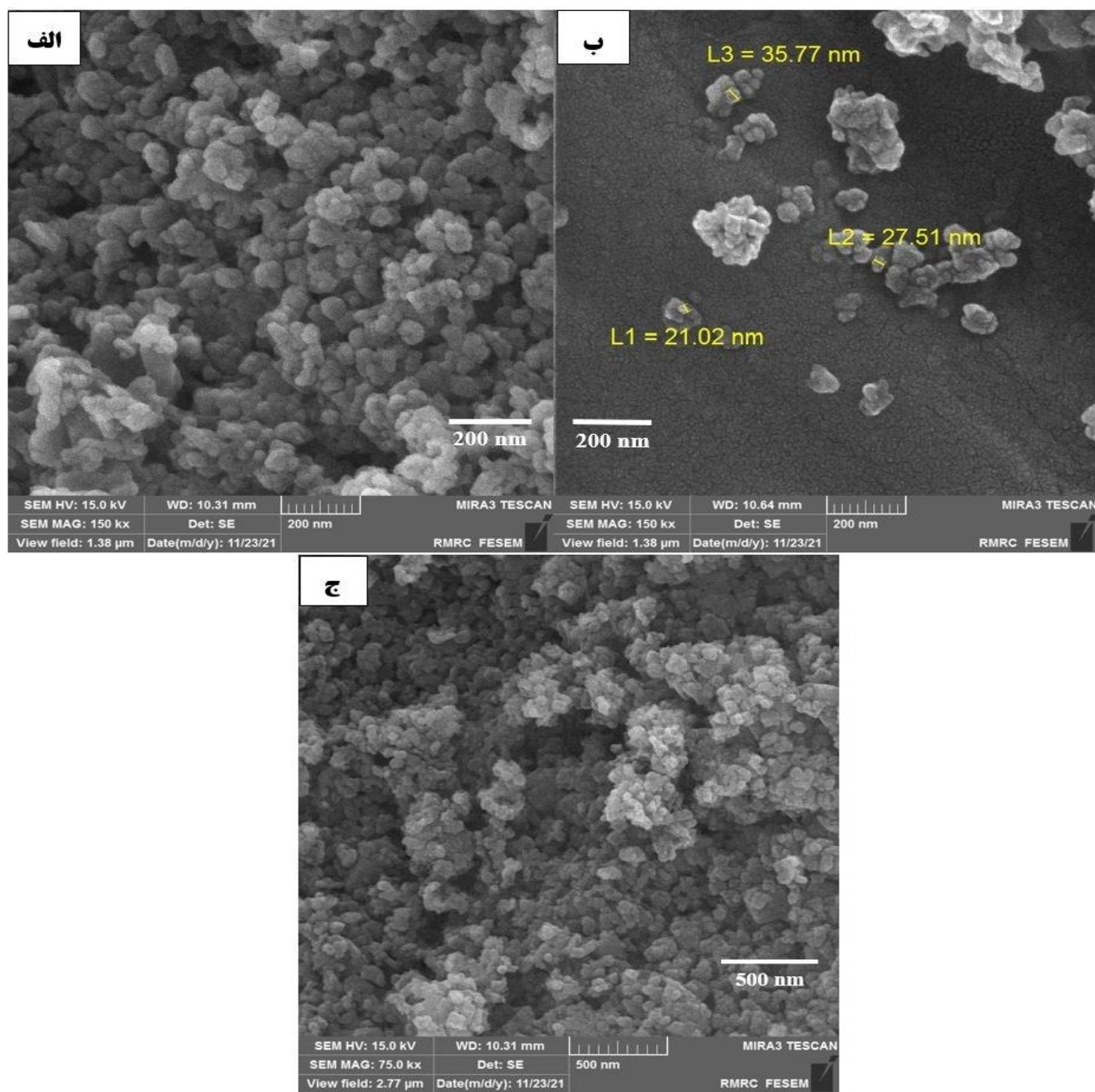


شکل ۹-۲- منحنی TG-DSC برای نمونه DM-P-03 در شرایط دمایی ۶۰۰-۲۵ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر هوا و با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه: الف) منحنی TG-DSC و ب) پیک‌های XRD ترکیبات Zn به دام افتاده در چارچوب.

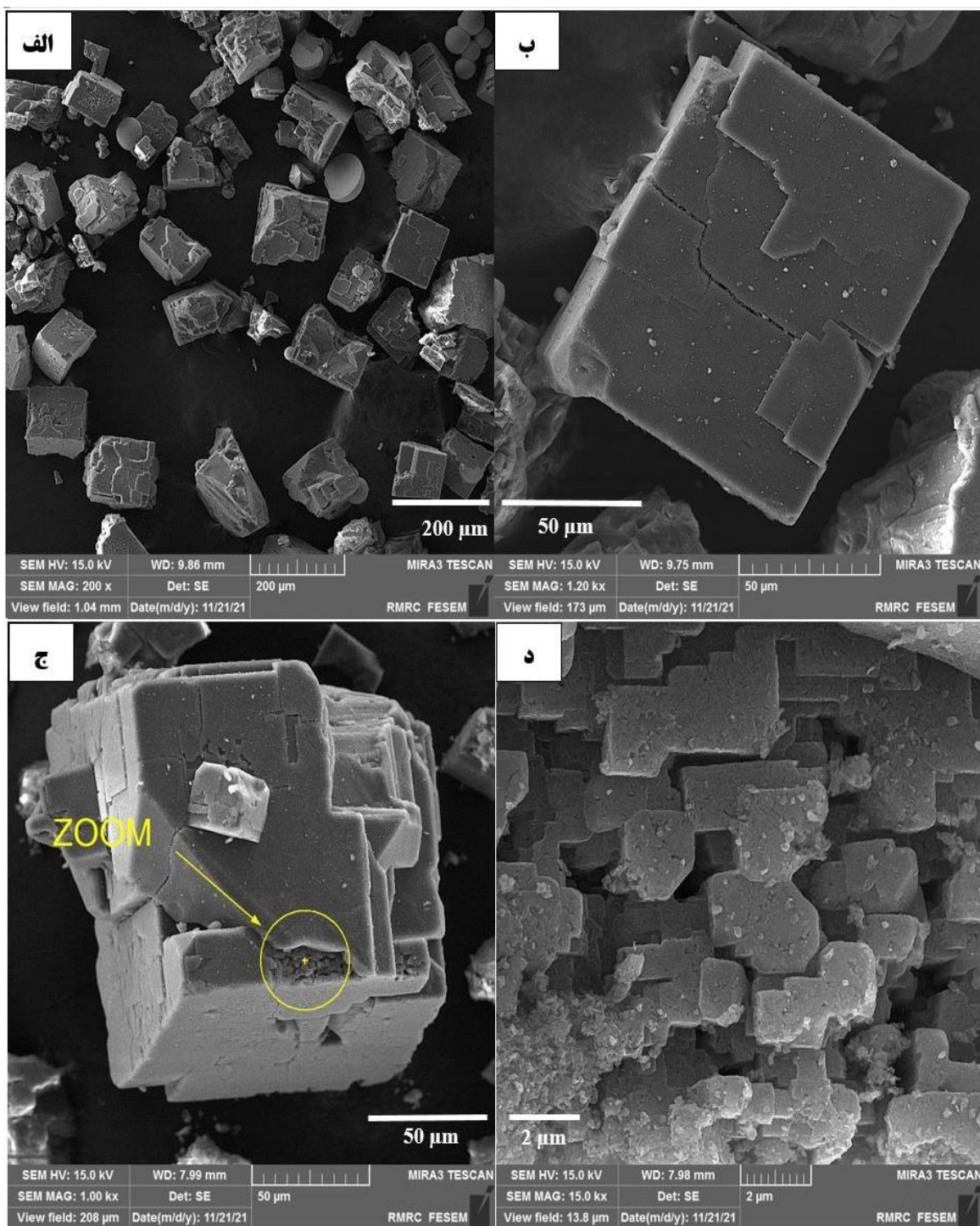
۵-۳-۲- ریخت شناسی و ریزساختار

شکل ۱۰-۲ و ۱۱-۲ به ترتیب تصاویر FE-SEM از محصولات MOF-5 سنتز شده به دو روش، اختلاط مستقیم و سولوترمال که توسط دستگاه موجود در پژوهشگاه متالورژی رازی به مدل MIRA3TESCAN-XMU گرفته شده است را نشان می‌دهند. نمونه سنتز شده با روش اختلاط مستقیم (DM-P-03) از ذرات کوچک شبه کروی نامنظم تشکیل شده‌اند که در شکل ۱۰-۲ (الف-ج) مشاهده می‌شود. در حالی که نمونه سنتز شده توسط روش سولوترمال (SS-03) از ذرات بزرگتر با ساختار مکعبی (شکل ۱۱-۲ (الف-ج)) تشکیل شده است. استفاده از افزودنی PBO در سنتز MOF-5 منجر به ایجاد کریستال‌های شبه کروی می‌شود که نشان می‌دهد پراکسید آلی (PBO) می‌تواند ریخت‌شناسی MOF-5 را نیز تغییر دهد (شکل ۱۰-۲ (ب)) [۱۲]. وجود افزودنی TEA در ترکیب DM-P-03 منجر به هسته‌زایی بیشتر شده و با توجه به زمان کوتاه سنتز اختلاط مستقیم، فرصت مناسبی برای رشد هسته‌ها وجود نداشته و همین عامل باعث ریزتر شدن اندازه ذرات در حد نانومتر شده است که این امر منجر به توده‌ای شدن ذرات می‌شود (شکل ۱۰-۲ (الف-ج)). در حالی که نمونه SS-03 که دارای ساختار مکعبی منظم با سطح صاف است، به روش سولوترمال در یک دما و فشار بالا به آرامی سنتز شده است. به همین دلیل وجود زمان مناسب برای رشد ذرات باعث تشکیل ساختار منظم با ابعاد بزرگتر در حد میکرومتر شده است (شکل ۱۱-۲ (الف و ب)) [۱۱]. از طرفی وجود دما و فشار در حین سنتز منجر به ایجاد انواع تخلخل بسته و نیمه باز با ریخت‌شناسی مختلف می‌شود

که در شکل ۱۱-۲ (د) مشاهده می‌شود [۱۷]. همین عامل می‌تواند باعث به دام افتادن حلال DMF در تخلخل‌ها شود که بخش ۴-۳-۲ به آن اشاره شده است.



شکل ۱۰-۲- تصاویر FE-SEM نمونه DM-P-03: الف و ب) بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر، ج) بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر.



شکل ۱۱-۲- تصاویر FE-SEM نمونه SS-03: الف) بزرگنمایی ۲۰۰ میکرومتر، ب و ج) بزرگنمایی ۵۰ میکرومتر و د) بزرگنمایی ۲ میکرومتر جهت نشان دادن تخلخل‌ها.

با توجه به نتایج بدست آمده از بخش ۳-۲، نمونه‌های DM-P-03 و SS-03 دارای ویژگی‌های ساختاری، تخلخل، منافذ فعال و مساحت سطح ویژه بالاتری از نمونه DM-H-03 می‌باشند. به همین خاطر این دو نمونه به

عنوان نمونه‌های بهینه انتخاب شدند و برای انجام تست جذب گاز H_2 (تست سیورت) آماده‌سازی شدند که در بخش ۴-۲ به بررسی و تحلیل نتایج به دست آمده از تست سیورت پرداخته خواهد شد.

۴-۲- مطالعه ظرفیت جذب هیدروژن در نمونه تهیه شده در شرایط بهینه و مشخصه یابی آن

۴-۲-۱- مقدمه

استفاده از جذب سطحی هیدروژن بر روی مواد متخلخل یکی از روش‌های اصلی برای ذخیره‌ی هیدروژن در دمایی نزدیک به دمای محیط و فشارهای ایمن است. چهار دسته کلی مواد متخلخل موجود است که عبارتند از کربن‌های فعال و زئولیت‌ها، آلومینو سیلیکات‌ها و آلومینو فسفات‌های معدنی، پلیمرهای میکرو متخلخل و نهایتاً چارچوب‌های آلی-فلزی متخلخل. این ترکیبات به دلیل تعداد زیاد میکرو حفره با ابعاد یکنواخت گزینه مناسبی برای جذب سطحی گاز بر روی سطوح جامد هستند [۲۰]. اگر چارچوب آلی-فلزی بتواند با مولکول‌های هیدروژن برهم-کنش‌هایی قوی‌تر از واندروالس ولی ضعیف‌تر از پیوند هیدروژنی برقرار کند، به عنوان یک ذخیره‌کننده‌ی گاز هیدروژن پیشنهاد می‌شود. برهم‌کنش مولکول‌های گاز هیدروژن با چارچوب‌های آلی-فلزی اغلب ضعیف بوده و در بسیاری از چارچوب‌ها، ماکزیمم آنتالپی جذب در حدود ۱۰/۵ کیلوژول بر مول گزارش شده است. این مقدار آنتالپی جذب قابل افزایش بوده و در صورتی که دیواره‌های درونی کانال‌های موجود در چارچوب با سایت‌های فعال تقویت شود، برهم-کنش بین مولکول‌های گاز هیدروژن و چارچوب افزایش خواهد یافت [۲۰].

جدول ۶-۲ لیست دانشگاه‌ها و موسساتی که دارای دستگاه سیورت می‌باشند را نشان می‌دهد. بررسی میزان جذب گاز هیدروژن توسط دستگاه سنجش میزان جذب گاز در شرکت آرمان گستر دانش (مرکز مدیریت شبکه آزمایشگاه‌های دانش بانک تجارت) با مشارکت دانشگاه مالک اشتر تهران انجام شد. لازم به ذکر است که دستگاه مورد استفاده برای جذب گاز در این گزارش دارای محدودیت فشار اعمالی (۳۰-۰ بار) بود.

جدول ۶-۲- لیست دانشگاه‌ها و موسسات دارای دستگاه سیورت

ردیف	نام دانشگاه یا موسسه خدمات دهی	توضیحات
۱	دانشگاه علم و صنعت، دانشکده شیمی	عدم خدمات دهی به دلیل خراب بودن دستگاه از سال ۱۳۹۶
۲	دانشگاه مالک اشتر، تهران	عدم خدمات دهی به دلیل جمع شدن مجموعه
۳	دانشگاه پیام نور تهران- شرق	عدم خدمات دهی به علت خرابی دستگاه
۴	دانشگاه مالک اشتر- مشترک با شرکت	دارای خدمات دهی
۵	دانشگاه بیرجند، دانشکده فیزیک	عدم خدمات دهی به دلیل فعالیت در ساخت و تجهیزات دستگاه
۶	دانشگاه فردوسی مشهد	عدم خدمات دهی به دلیل فعالیت در ساخت و تجهیزات دستگاه

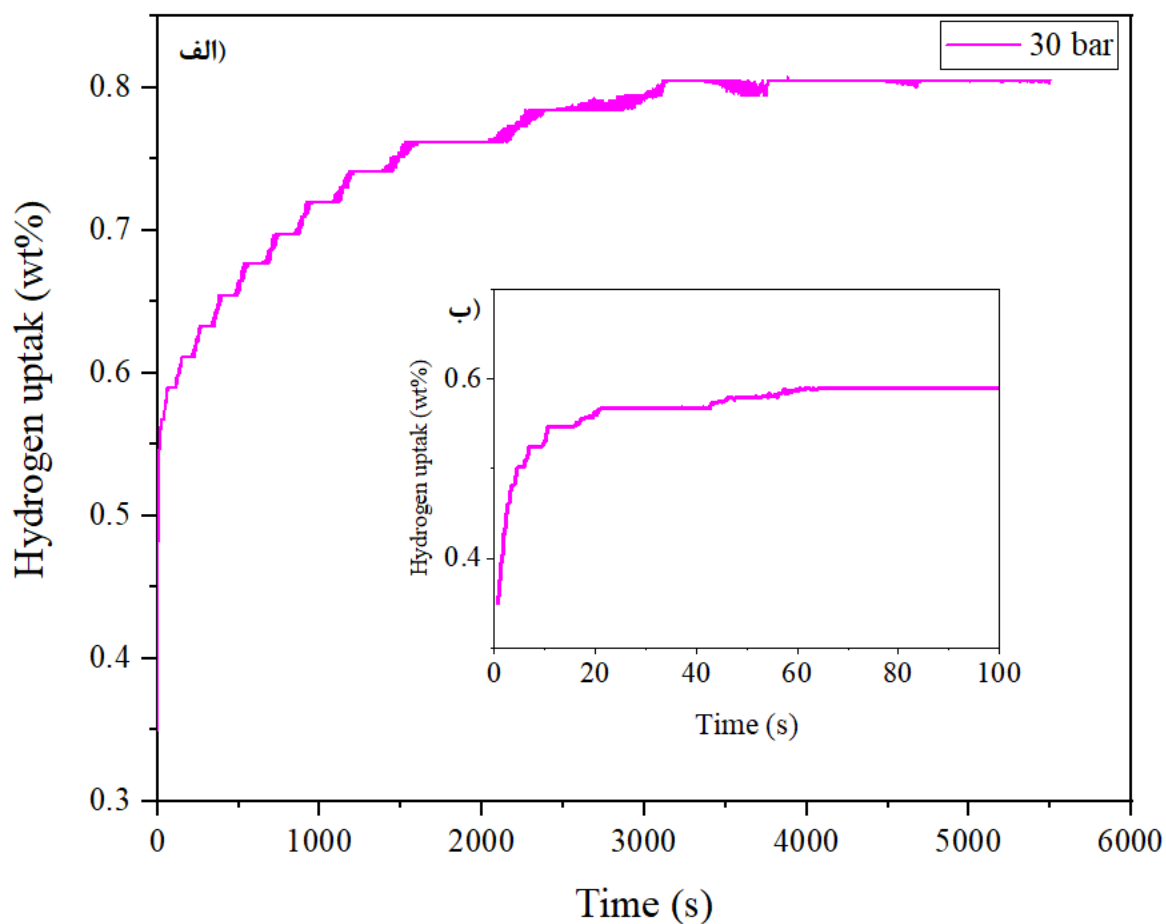
۲-۴-۲- آماده‌سازی نمونه

یکی از مراحل اولیه برای تست جذب گاز آماده‌سازی نمونه‌ها است. از آنجا که عواملی از قبیل رطوبت و ناخالصی- های محیطی منجر به مسدود شدن یا غیر فعال شدن حفرات ماده فعال می‌شود، ابتدا نیاز هست که آماده‌سازی اولیه صورت بگیرد [۴، ۷، ۹ و ۲۲-۲۰]. شرایط آماده‌سازی برای هر دو نمونه یکسان بوده و در دمای ۵۲۳ درجه کلوین به مدت ۴ ساعت تحت خلاء صورت گرفت [۱۲].

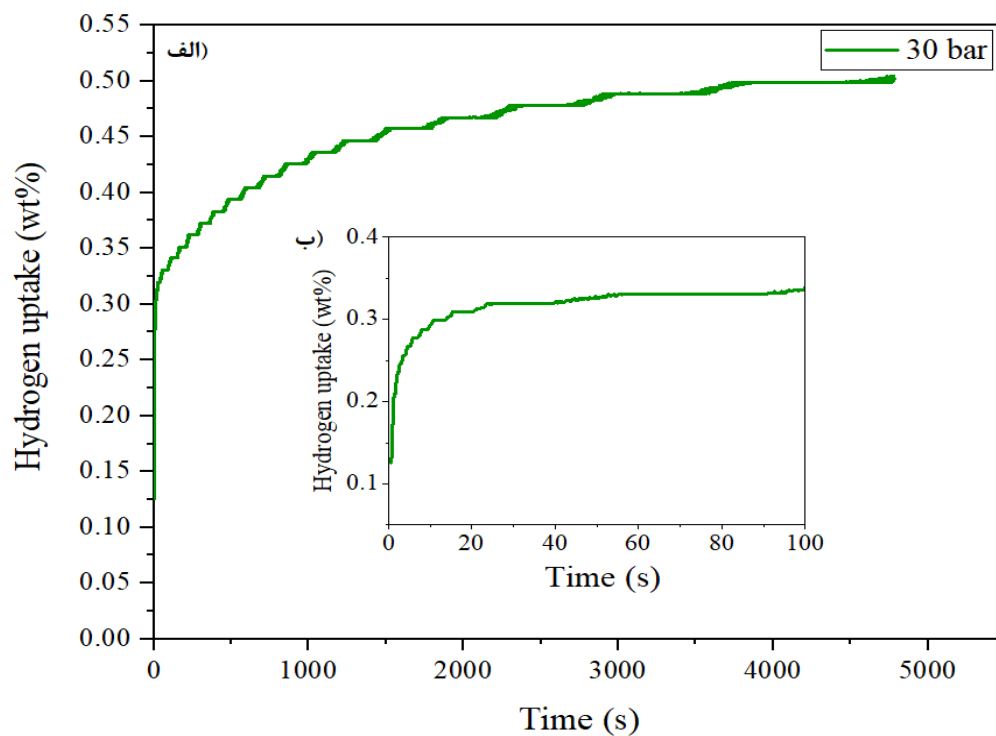
۳-۴-۲- شرایط تست جذب گاز هیدروژن

شرایط تست جذب گاز H_2 در دمای محیط ۲۹۸ درجه کلوین و فشارهای ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ بار صورت گرفته است و برای هر یک از این فشارها به صورت مجزا شرایط سینتیکی نمونه نیز مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایش‌ها به این صورت انجام شد که ابتدا هر دو نمونه در دمای محیط با فشار ۱۰ بار، میزان حداکثر گاز را جذب کرده و پس از واجذب گاز در همین دما مجدداً برای مقادیر ۱۵، ۲۰، ۲۵ و در نهایت ۳۰ بار آزمایش تکرار شد. شکل ۱۲-۲ میزان جذب بر حسب زمان در فشار ۳۰ بار برای نمونه DM-P-03 و شکل ۱۳-۲ میزان جذب بر حسب زمان در فشار ۳۰ بار برای نمونه SS-03 را نشان می‌دهد. همچنین شکل ۱۴-۲ و ۱۵-۲ میزان جذب بر حسب زمان در فشارهای مختلف (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ بار) و شرایط دمایی ۲۹۸ کلوین به ترتیب برای نمونه‌های DM-P-03 و SS-03 را نشان می‌دهند.

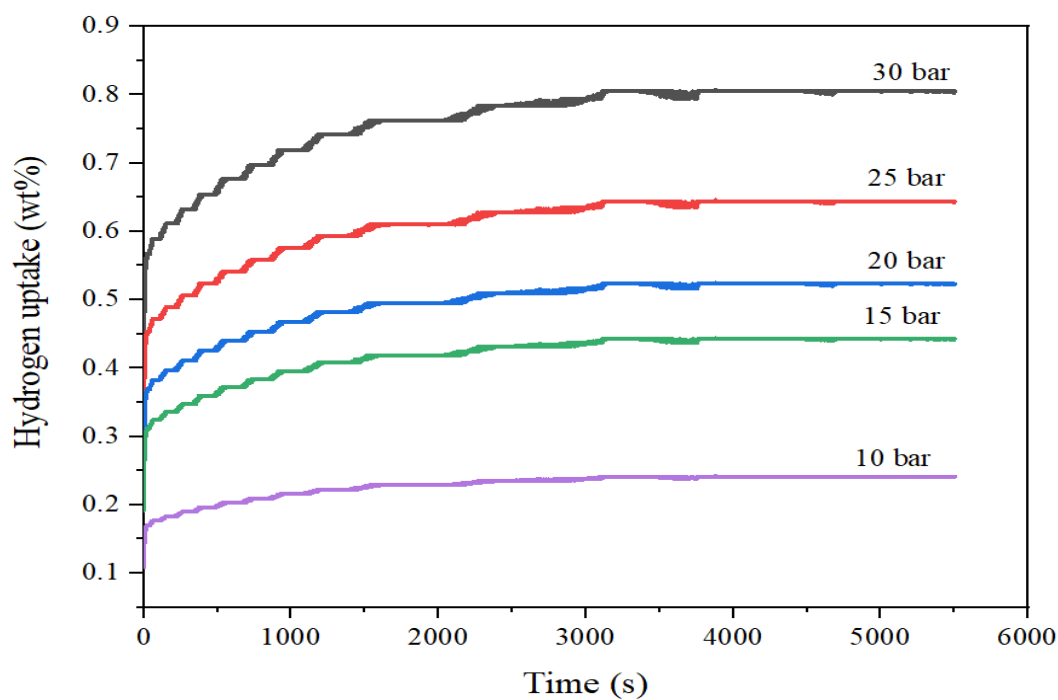
شکل ۱۶-۲ نشان می‌دهد با افزایش فشار گاز H_2 اعمالی به نمونه، مقدار جذب نیز افزایش می‌یابد. که نمونه DM-P-03 به دلیل مساحت سطح ویژه و حفرات فعال بیشتر دارای مقدار جذب بالاتر (۰/۸۲ درصد وزنی) نسبت به نمونه SS-03 (۰/۵۱ درصد وزنی) در فشار ۳۰ بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین است [۱۸]، همچنین نمونه DM-P-03 به دلیل میزان تخلخل و مساحت سطح ویژه بالاتر، زمان بیشتری برای جذب گاز H_2 صرف کرده است (شکل ۱۲-۲).



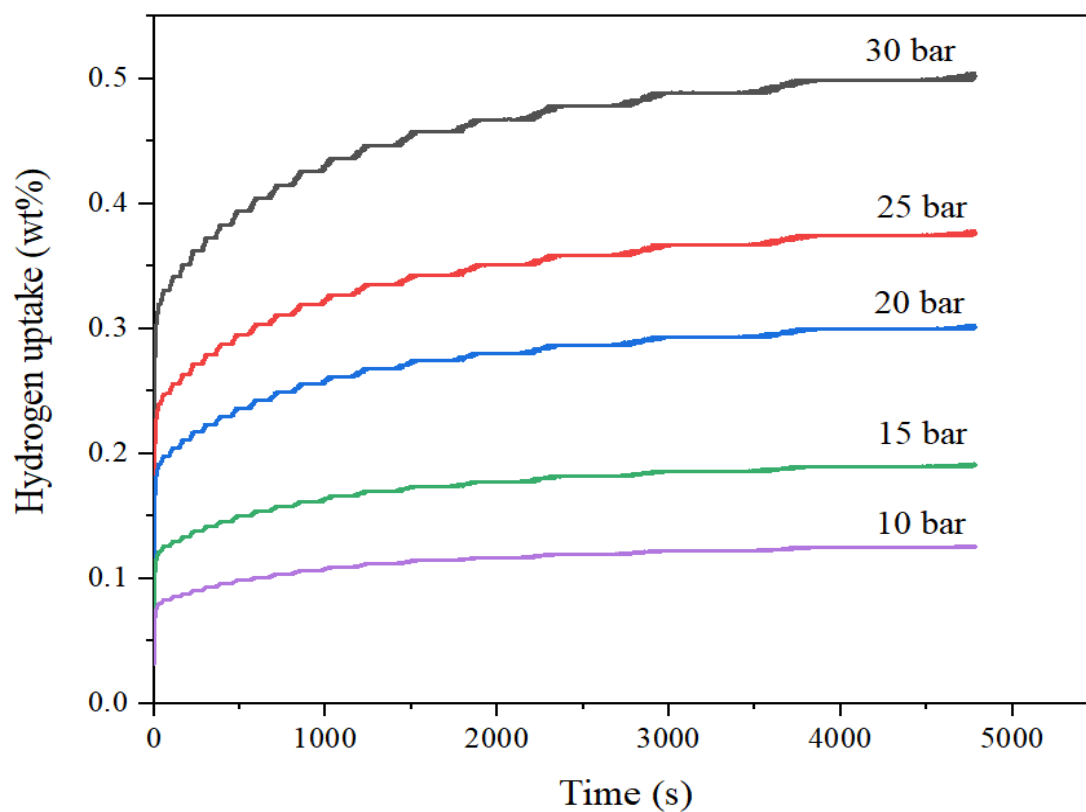
شکل ۲-۱۲- نمودار میزان جذب سیستیکی گاز H_2 در فشار ۳۰ بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین برای نمونه DM-P-03: الف) بازه زمانی ۰-۶۰۰۰ ثانیه و ب) بازه زمانی ۰-۱۰۰ ثانیه.



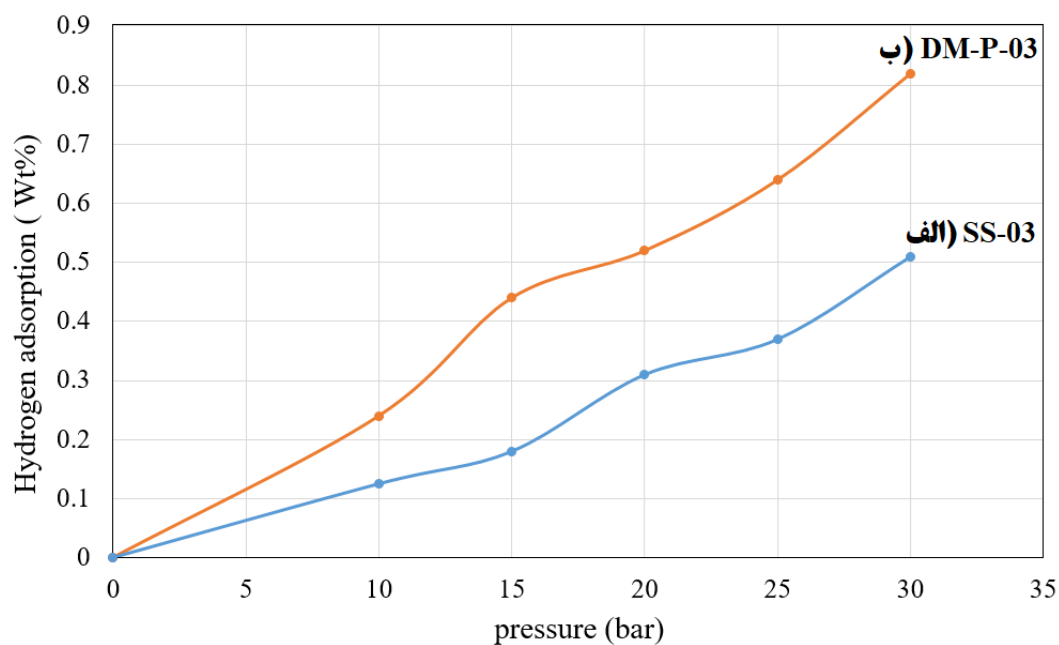
شکل ۱۳-۲- نمودار میزان جذب سینتیکی گاز H_2 در فشار ۳۰ بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین برای نمونه SS-03: الف) بازه زمانی ۰-۱۰۰ ثانیه و ب) بازه زمانی ۰-۶۰۰۰ ثانیه.



شکل ۱۴-۲- نمودار میزان جذب سینتیکی گاز H_2 در دمای ۲۹۸ درجه کلوین و در فشارهای مختلف برای نمونه DM-P-03.



شکل ۱۵-۲- نمودار میزان جذب سینتیکی گاز H_2 در دمای ۲۹۸ درجه کلوین و در فشارهای مختلف برای نمونه SS-03.



شکل ۱۶-۲- نمودار میزان جذب گاز H_2 در فشارهای مختلف و دمای ۲۹۸ درجه کلوین: الف) SS-03 و ب) DM-P-03.

برخی از نتایج و تحقیقات انجام شده در زمینه جذب گاز H_2 توسط محققان برای نمونه MOF-5 صورت گرفته است که مختصر به برخی از آن ها اشاره شده است. در گزارش مربوط به پال^۱ و همکاران [۴] مشاهده می شود که با استفاده از روش سولوترمال و افزودنی بنزوئیل پراکسید برای سنتز MOF-5، میزان مساحت سطح ویژه ۲۸۸۵ مترمربع بر گرم بدست آمده است که در دمای ۷۷ درجه کلوین و فشار ۱ بار، به مقدار ۱/۳۲ درصد وزنی، جذب صورت گرفته است. یکی دیگر از تحقیقاتی که برای سنتز MOF-5 و استفاده از آن در حوزه جذب گاز H_2 صورت گرفته است مربوط به پژوهش کاسکل^۲ و همکاران [۵] می باشد که از روش اختلاط مستقیم برای سنتز آن استفاده کرده است. مقدار مساحت سطح ویژه بدست آمده برای این ترکیب ۱۳۹۰ مترمربع بر گرم است که در دمای ۲۹۸ درجه کلوین و فشارهای ۲۵ و ۱۰۰ بار، به ترتیب دارای ۰/۶ و ۲ درصد وزنی گزارش شده است. پارک^۳ و همکاران [۸] با استفاده از روش سولوترمال و حلال NMP در ترکیب، موفق به سنتز MOF-5 با میزان مساحت سطح ۱۷۸۵ مترمربع بر گرم شده اند که در فشار ۱۰۰ بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین دارای حداکثر ۰/۳ درصد وزنی جذب گاز H_2 است. در گزارش مربوط به ژاو^۴ و همکاران [۱۲] مشخص شد که ایزوترم جذب گاز H_2 در شرایط دمایی ۷۷ درجه کلوین و فشار ۱۰۰ مگاپاسکال برای نمونه MOF-5 که حاوی درصد های مختلف بنزوئیل پراکسید می باشد تا ۱/۲۴ درصد وزنی گاز H_2 جذب کرده است. بر اساس گزارش های صورت گرفته توسط ساه^۵ و همکاران [۲۳]، پانلا^۶ و همکاران [۱۵]، میزان جذب H_2 در دمای ۷۷ درجه کلوین و فشار ۱ بار، دارای مقدار جذب ۰/۴ درصد وزنی و در دمای ۷۷ درجه کلوین و فشار ۵۰ بار، دارای مقدار جذب ۱ درصد وزنی می باشد. با تغییر در شرایط آزمایش مانند افزایش فشار، می توان مقدار جذب را افزایش داد. برای MOF های مختلف در رابطه با میزان جذب گاز یک رابطه مستقیم بین میزان جذب و مساحت سطح وجود دارد [۲۱ و ۲۴]. در گزارشی دیگر که توسط تلایزین^۷ و همکاران [۲۱] بر روی MOF-5 که بدون افزودنی می باشد، مشخص شده است که میزان جذب H_2 در شرایط دمایی ۱۵ درجه سانتی گراد و فشار ۱۲۰ بار ۰/۴۷ درصد وزنی است که با افزودن کاتالیست و بهبود سطح آن، به ۰/۵۳ درصد وزنی افزایش پیدا کرده است. پورووال^۸ و همکاران [۲۲] در خصوص میزان جذب گاز H_2 در دماهای مختلف و فشار ۱۰۰ بار برای MOF-5 توضیح داده شده که این مقدار برای MOF-5 بدون افزودنی در

1 pal

2 Kaskel

3 Park

4 Zhao

5 Saha

6 Panella

7Talyzin

8Purewal

دمای ۷۷ درجه کلوین و حداکثر فشار برابر با ۵/۶۴ درصد وزنی و در دمای محیط و حداکثر فشار تقریباً برابر با ۱ درصد وزنی می باشد.

جدول ۲-۷، مقایسه کلی بین نتایج بدست آمده در این گزارش و نتایج بدست آمده از تحقیقات انجام شده در زمینه جذب گاز H_2 توسط MOF-5 در شرایط دمایی و فشارهای مختلف صورت گرفته است را نشان می دهد. با توجه به شرایط سنتز و میزان مساحت سطح ویژه مختلف و همچنین اختلاف در شرایط جذب گاز (مقدار فشار و دما) نتایج متفاوتی در جذب مشاهده می شود. دمای مورد استفاده برای اندازه گیری جذب هیدروژن در این گزارش ۲۹۸ درجه کلوین می باشد و هر چه دما پایین تر باشد، مقدار جذب گاز افزایش پیدا می کند [۲۲]. همان طور که اشاره شد، نمونه های گزارش شده توسط سایر محققان [۴، ۲۲ و ۲۳] از نظر شرایط ساختاری و فیزیکی و همچنین شرایط جذب، با نمونه های سنتز شده متفاوت می باشند. به طوری که اگر بخواهیم MOF-5 های سنتز شده در ردیف ۷ و ۹ مربوط به جدول ۲-۷ را که هر دو به روش اختلاط مستقیم سنتز شده اند مقایسه کنیم، در نمونه ردیف ۹ به دلیل استفاده از افزودنی گرافیت طبیعی (با گسستگی صفحات) منجر به افزایش مساحت سطح و در پی آن افزایش مقدار جذب گاز H_2 شده است. اما در این گزارش، نمونه DM-P-03 به دلیل استفاده همزمان از حلال TEA و افزودنی بنزوئیل پراکسید به دلیل وجود پیوند O- در ساختار خود باعث ایجاد سایت های فعال در جذب گاز شده است که مقدار جذب گاز را افزایش داده است. این شرایط برای نمونه مربوط به ردیف ۲ نیز وجود دارد و در ساختار این ترکیب نیز از بنزوئیل پراکسید استفاده شده است که در پی آن افزایش مساحت سطح و مقدار جذب گاز H_2 را در پی داشته است.

جدول ۷-۲- مقایسه نتایج میزان جذب گاز H₂ در تحقیقات پیشین با نتایج حاصل از این گزارش

ردیف	نوع MOF	پیش ماده‌ها و حلال	روش سنتز	مقدار BET، (m ² .g ⁻¹) حجم حفرات (m ³ .g ⁻¹)	جذب H ₂ (W%)		فشار (bar)		Ref.
					77K	298K	77K	298K	
۱	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF, TEA PBO	Direct Mixing	2858 , 0.95	1.24	0.01	1	1	[۱۲]
۲	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DEF, PBO	Solvothermal	2885 , 1.18	-	1.32	-	1	[۴]
۳	MOF-5	Zn(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₂ H ₂ BDC DMF	Direct Mixing	1390 , 1	-	0.6 2	-	25 100	[۵]
۴	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC NMP	Solvothermal	1820 , 0.85	-	2.3	-	100	[۷]
۵	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O H ₂ BDC NMP	Solvothermal	1785 , 0.82	1.2	0.3	100	1	[۸]
۶	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF	Direct Mixing	1561, 0.88	1.2	0.05	1	1	[۲۰]
۷	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF+TEA	Direct Mixing	908, 0.44	-	0.47	-	120	[۲۱]
۸	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF+TEA	Direct Mixing	572, 0.27	-	1.6	-	-	[۲۲]
۹	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF+ENG	Direct Mixing	2762, 1.28	5.64	1	100	100	[۲۳]
۱۰	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF+H ₂ O	Solvothermal	1022, 0.417	-	0.51	-	30	سنتز شده
۱۱	MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O H ₂ BDC DMF+TEA, PBO	Direct Mixing	2307, 1.212	-	0.82	-	30	سنتز شده

۲-۵- جمع‌بندی و پیشنهادات

۲-۵-۱- نتیجه‌گیری

هدف از این گزارش سنتز، شناسایی و کاربرد ساختار MOF-5 در جذب و ذخیره‌سازی گاز H₂ می‌باشد. دو روش سولوترمال و اختلاط مستقیم (با دو نوع افزودنی PBO و H₂O₂) برای سنتز MOF-5 استفاده شد. برای تسهیل در توضیح هر یک از این روش‌ها، برای هر یک نام اختصاری تعیین شد که روش سنتز سولوترمال (SS)، روش اختلاط مستقیم با افزودنی بنزوئیل‌پراکسید (DM-P) و روش اختلاط مستقیم با افزودنی هیدروژن پراکسید

(DM-H) استفاده شد. برای هر یک از نمونه‌های SS، DM-H و DM-P سه مرحله سنتز صورت گرفت که در هر مرحله برای بهبود نتایج، تغییراتی در فرآیند سنتز صورت گرفت. جدول ۸-۲ اطلاعات کلی روش‌های سنتز و نتایج بدست آمده در این پژوهش را نشان می‌دهد. مواد اولیه مشترک مورد استفاده در این روش‌ها، نمک روی نیترات شش آبه به عنوان فلز مرکزی و ترفتالیک اسید به عنوان کمپلکس ساز به همراه حلال دی متیل فرمامید بود. برخی افزودنی‌های دیگر بر اساس نوع روش نیز مورد استفاده قرار گرفت که در جدول ۳-۳ شرح داده شده است. نتایج حاصل از MOF-5 سنتز شده با مراجع گزارش شده مورد مقایسه قرار گرفت که نتایج مشابهی حاصل شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که نمونه SS دارای بی‌نظمی ساختاری زیادی است (بخشی از آن آمورف است)، لذا حجم مرزدانه‌ها در آن زیاد است و مرز دانه‌ها محل‌هایی با دانسته اتمی پایین هستند که موجب تسهیل نفوذ مولکول‌ها یا اتم‌های گاز هیدروژن در ساختار می‌شوند. به عبارتی دیگر مرز دانه‌ها، سینتیک نفوذ هیدروژن به داخل ساختار را بهبود می‌بخشند. همچنین تصاویر SEM نشان دادند که ترکیب سنتز شده با استفاده از روش SS دارای مورفولوژی با ساختار مکعبی و کنترل شده و روش DM دارای مورفولوژی کروی می‌باشد. نتایج حاصل از BET نشان داد که نمونه DM-P-03 دارای بالاترین میزان مساحت سطح ویژه $2307 \text{ m}^2/\text{g}$ در مقایسه با سایر نمونه‌های سنتز شده می‌باشد. تفاوت رفتار دو نمونه SS و DM در آنالیز BET ناشی از دو عامل است: الف- بی‌نظمی زیاد در ساختار نمونه DM نسبت به نمونه SS مطابق الگوهای پراش که موجب تسهیل نفوذ مولکول‌ها هیدروژن به عمق ذرات و جذب در آن می‌شود. ب- سطح ویژه بیشتر نمونه DM نسبت به نمونه SS که به معنی مکان‌های بیشتر در دسترس بیشتر برای جذب فیزیکی مولکول‌های هیدروژن در سطح ذرات است. نتایج حاصل از تست جذب H_2 نشان داد که نمونه DM-P در دمای محیط و فشار ۳۰ بار دارای بیشترین جذب (۰/۸۲ درصد وزنی) می‌باشد.

جدول ۸-۲- اطلاعات کلی شرایط سنتز و نتایج بدست آمده

روش سنتز	نام اختصاری	مواد اولیه مورد استفاده				نتایج بدست آمده		
		حلال	نمک	لیگند	افزودنی	XRD	SEM	BET (m ² /g)
سولوترمال	SS-03	DMF	روی نیترات شش آبه	ترفتالیک اسید	H ₂ O	کریستالینیتی بالا، تشکیل MOF-5	ساختار مکعبی یا شش ضلعی، اندازه ذرات ۷۰- ۱۵ میکرومتر	۱۰۲۲
اختلاط مستقیم	DM-P-03	DMF	روی نیترات شش آبه	ترفتالیک اسید	PBO	کریستالینیتی کمتر نسبت به روش سلوترمال، تشکیل MOF-5	ساختار شبه کروی، ذرات ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر	۲۳۰۷
اختلاط مستقیم	DM-H-03	DMF	روی نیترات شش آبه	ترفتالیک اسید	H ₂ O ₂	کریستالینیتی کمتر نسبت به روش سلوترمال، تشکیل MOF-5	ساختار شبه کروی بدون کنترل مورفولوژی	۷۰۸

۲-۵-۲- پیشنهادات

چارچوب‌های فلز-آلی را می‌توان از جنبه‌های مختلفی مورد بررسی قرار داد. هنوز مطالعات بسیاری برای درک بهتر رفتار این نوع از ترکیبات و به‌کارگیری آن‌ها در زمینه جذب گازها مورد نیاز است که می‌بایست مورد بحث و بررسی قرار گیرد. انتخاب نوع فلز مرکزی و همچنین لیگاند مناسب جهت تشکیل کمپلکس نیز موضوعی است که نقش اساسی و کلیدی را در ساخت این ترکیبات بر عهده دارد. با توجه به اینکه در این گزارش از MOF-5 در کاربرد جذب گاز H₂ استفاده شده است به همین منظور با توجه به تجربیات به دست آمده، در پایان پیشنهاداتی برای مطالعات گسترده‌تر بیان می‌گردد.

❖ بررسی جامع تأثیر شستشو MOF-5 با حلال‌های مختلف؛ از آنجا که اغلب حلال‌ها دارای عملکرد متفاوتی هستند، می‌توان به جای حلال DMF از حلال‌هایی نظیر ¹DMA، ²NMP، ³DCM، ⁴DMSO و همچنین به جای استفاده از کلروفرم از حلال‌هایی نظیر اتانول و یا استون استفاده کرد که این امر می‌تواند بر روی ساختار کریستالی و همچنین تغییر اندازه سطح مساحت و اندازه حفرات

¹ Dimethylacetamide

² N-Methyl-2-pyrrolidone

³ Dichloromethane

⁴ Dimethyl sulfoxide

تأثیرگذار باشد.

❖ بررسی تأثیر همزمان ترکیبات کربنی مانند کربن فعال^۱ با فلزات واسطه، کربن فعال به دلیل دانسیته حجمی کم و سطح ویژه بالا مولکول‌های هیدروژن را توسط نیروهای ضعیف وندروالس جذب می‌کند. مولکول‌های هیدروژن جذب شده به داخل منافذ کربن فعال نفوذ می‌کنند. با این حال، لازم است که کلیه مواد کربنی سطح خود را به منظور تولید مکان‌های مناسب هیدروژن اصلاح کنند که این امر توسط فلزات واسطه صورت می‌گیرد. از میان فلزات واسطه، فلز Pt بر روی مواد کربنی تأثیر بیشتری در ذخیره‌سازی هیدروژن دارد. ذرات پلاتین نقش مهمی در تجزیه مولکول‌های هیدروژن دارند که به دنبال آن جذب اتم‌های هیدروژن توسط نیروهای وندروالس در ماده کربنی می‌شوند. نحوه عملکرد و مکانیزم جذب به این صورت می‌باشد که ابتدا مولکول‌های هیدروژن به سرعت روی کاتالیزور پلاتین جذب شده و به اتم‌های هیدروژن تفکیک می‌شوند. سپس اتم‌های هیدروژن به سمت کربن فعال و در ادامه به سطح MOF نفوذ می‌کنند [۸، ۲۵ و ۲۶]. در تحقیق انجام شده توسط پارک^۲ و همکاران [۸]، با استفاده از افزودنی بر سطح MOF-5 (دوپ ۵ درصد وزنی از پلاتین بر سطح کربن فعال)، میزان جذب گاز H₂ را در شرایط جذب ۲۹۸ درجه کلوین و فشار ۱۰۰ بار، از ۰/۵۳ به ۲/۳ درصد وزنی افزایش داده است. گزارش تالیزین^۳ و همکاران [۲۱]، از درصد‌های مختلف پلاتین بر سطح کربن فعال استفاده کرده که نتیجه آن تعیین مقدار بهینه پلاتین (۵ درصد وزنی) است که میزان جذب گاز H₂ در شرایط جذب ۱۵ درجه سانتی‌گراد و ۱۲۰ بار، از ۰/۴۷ درصد وزنی برای MOF-5 به ۰/۵۳ درصد وزنی افزایش پیدا کرده است. بر اساس گزارش یانگ^۴ و همکاران [۹]، با استفاده از پلاتین پوشش داده شده بر سطح نانولوله‌های کربنی چند لایه موفق شده‌اند مقدار جذب گاز H₂ را در شرایط جذب ۲۹۸ درجه کلوین و فشار ۱۰۰ بار، از ۰/۳ به ۱/۲۵ درصد وزنی افزایش دهند. از آنجا که در این پروژه برای افزایش میزان جذب گاز H₂ توسط MOF-5، استفاده از افزودنی AC/Pt در دستور کار قرار گرفته بود اما به دلیل مشکلات فراوانی که در خصوص انجام آزمون تست جذب گاز H₂ (عدم دسترسی به دستگاه و زمان بردن جواب‌دهی) بوجود آمد، امکان انجام این بخش فراهم نشد. اما بر اساس گزارش‌های انجام شده، می‌توان با استفاده از ترکیب AC/Pt مقدار جذب گاز H₂ برای نمونه DM-P-03 از مقدار ۰/۸۲ وزنی ارتقاء داد.

❖ با توجه به این که یکی از نکات مثبت چارچوب‌های فلز-آلی، امکان تغییر در ساختار (مساحت سطح و

¹ Active carbon

² Park

³ Talyzin

⁴ Yang

اندازه حفرات) آن‌ها می‌باشد، پیشنهاد می‌شود به منظور افزایش قابلیت بازدهی در سنتز MOF-5 از لیگاندهای دیگری، غیر از ترفتالیک اسید استفاده شود. این کار می‌تواند با لیگاندهایی مانند ۲-آمینو ۱-بنزی دیکربوکسیلیک اسید و لیگاندهایی از این دست انجام شود.

مراجع:

- [1] H. Zhao, H. Song, and L. Chou, "Facile synthesis of MOF-5 structure with large surface area in the presence of benzoyl peroxide by room temperature synthesis," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 3, pp. 1005–1011, 2014.
- [2] S. J. Yang *et al.*, "Preparation and Enhanced Hydrostability and Hydrogen Storage Capacity of CNT@MOF-5 Hybrid Composite," *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 1893–1897, 2009.
- [3] N. L. Rosi *et al.*, "Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks," *Science* (80-.), vol. 300, no. 5622, pp. 1127–1129.
- [4] M. Dixit, T. A. Maark, K. Ghatak, R. Ahuja, and S. Pal, "Scandium-decorated MOF-5 as potential candidates for room-temperature hydrogen storage: A solution for the clustering problem in MOFs," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 33, pp. 17336–17342, 2012.
- [5] M. Sabo, A. Henschel, H. Fröde, E. Klemm, and S. Kaskel, "Solution infiltration of palladium into MOF-5: Synthesis, physisorption and catalytic properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 36, pp. 3827–3832, 2007.
- [6] J. Li, S. Cheng, Q. Zhao, P. Long, and J. Dong, "Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1377–1382, 2009.
- [7] V. Viditha, K. Srilatha, and V. Himabindu, "Hydrogen storage studies on palladium-doped carbon materials (AC, CB, CNMs) @ metal-organic framework-5," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 10, pp. 9355–9363, 2016.
- [8] S. Y. Lee and S. J. Park, "Effect of platinum doping of activated carbon on hydrogen storage behaviors of metal-organic frameworks-5," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 14, pp. 8381–8387, 2011.
- [9] S. Jae, J. Hyun, K. Suk, and C. Rae, "Enhanced hydrogen storage capacity of Pt-loaded CNT @ MOF-5 hybrid composites," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 23, pp. 13062–13067, 2010.
- [10] M. Savi, B. Marjanovi, B. A. Zaso, S. Stojadinovi, and Ć. Gordana, "Novel microporous composites of MOF-5 and polyaniline with high specific surface area," vol. 262, no. February, 2020.

- [11] G. Chen et al., "Investigation of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5) as an Antitumor Drug Oridonin Sustained Release Carrier," *Molecules*, vol. 24, no. 18, pp. 3369, 2019.
- [12] B. Chen et al., "Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 18, pp. 3758–3767, 2010.
- [13] M. S. Biserčić, B. Marjanović, B. N. Vasiljević, S. Mentus, B. A. Zasońska, and G. Ćirić-Marjanović, "The quest for optimal water quantity in the synthesis of metal-organic framework MOF-5," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 278, pp. 23–29, 2019.
- [14] Ata-ur-Rehman et al., "Synthesis of highly stable MOF-5@MWCNTs nanocomposite with improved hydrophobic properties," *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 1, pp. 26–33, 2018.
- [15] B. Panella, M. Hirscher "Hydrogen physisorption in metal–organic porous crystals." *Advanced Materials*, vol 17, no.5, pp. 538-541, 2005.
- [16] J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach," *Encycl. Anal. Chem.*, pp. 10815–10837, 2006.
- [17] Jiang, H., Feng, Y., Chen, M., & Wang, Y. "Synthesis and hydrogen-storage performance of interpenetrated MOF-5/MWCNTs hybrid composite with high mesoporosity." *International journal of hydrogen energy* 38.25 (2013): 10950-10955.
- [18] Biserčić, M. S., Marjanović, B., Vasiljević, B. N., Mentus, S., Zasońska, B. A., & Ćirić-Marjanović, G. "The quest for optimal water quantity in the synthesis of metal-organic framework MOF-5." *Microporous and Mesoporous Materials* 278 (2019): 23-29.
- [19] Rowsell, J. L., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A., & Yaghi, O.M. "Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework." *Science* 309.5739, pp.1350-1354, 2005.
- [20] K. M. Thomas, "Adsorption and desorption of hydrogen on metal-organic framework materials for storage applications: Comparison with other nanoporous materials," *Dalt. Trans.*, no. 9, pp. 1487–1505, 2009.
- [21] Serhiy M. Luzan, A.V. Talyzin "Hydrogen adsorption in Pt catalyst/MOF-5 materials." *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.135, no.1-3, pp. 201-205, 2010.
- [22] Purewal, Justin, et al. "Improved hydrogen storage and thermal conductivity in high-density MOF-5 composites." *The Journal of Physical Chemistry*, vol.116, no.38,

- pp. 20199-20212, 2012.
- [23] D.Saha, S.Deng. "Synthesis, characterization and hydrogen adsorption in mixed crystals of MOF-5 and MOF-177." *International journal of hydrogen energy*, vol.34, no.6, pp. 2670-2678, 2009.
- [24] B.Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller. "Hydrogen adsorption in metal–organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared." *Advanced Functional Materials*, vol. 16, no. 4, pp. 520-524, 2006.
- [25] S. Proch et al., "Pt@MOF -177: Synthesis, room-temperature hydrogen storage and oxidation catalysis," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 14, no. 27, pp. 8204–8212, 2008.
- [26] Y. Li and R. T. Yang, "Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 3, pp. 726–727, 2006.

