

تأثیر اسیدشویی و تابش لیزر YAG: Nd در افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در نانولوله‌های کربنی

محسن محرابی^{۱*} و فاضل شجاعی^۲

۱- گروه فیزیک، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

۲- گروه شیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۶/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۹/۱۴)

چکیده: در این پژوهش از نانولوله‌های کربنی چند جداره با قطر ۳۰ تا ۵۰ نانومتر و طول تقریبی ۶ میکرون جهت ذخیره‌سازی گاز هیدروژن به روش حجم‌سنجی استفاده شد. ساختار، شکل و خواص فیزیکی نانولوله‌های کربنی به وسیله آنالیزهای پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی اثر دو پارامتر اسید شویی و تابش لیزر یاق مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که اسید شویی و تابش لیزر به ترتیب باعث افزایش ۵۹ و ۱۰۰ درصدی سطح ویژه نانولوله‌های کربنی می‌شود. همچنین بررسی‌ها نشان داد که نانولوله‌های کربنی خالص شده ۳٪ درصد وزنی گاز هیدروژن را در خود ذخیره می‌کنند که افزایش ۷۵ درصدی را نسبت به نانولوله‌های اولیه نشان می‌دهد. تابش لیزر با زمان‌های متفاوت باعث تغییر ظرفیت ذخیره‌سازی نانولوله‌ها شد که مقدار بهینه آن تابش ۹۰ دقیقه لیزر بود و ظرفیت ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در نانوله‌ها را به ۱/۱ درصد وزنی رساند.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، اسید شویی، لیزر، ذخیره‌سازی هیدروژن، روش حجم‌سنجی.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.mehrabi@pgu.ac.ir

The Effect of Acid Washing and YAG: Nd Laser Irradiation on Increasing Hydrogen Storage Capacity in Carbon Nanotubes

M. Mehrabi^{1*} and F. Shojae²

1- Physics Department, Persian Gulf University, Bushehr, P. O. Box: 7516913817, Iran
2- Chemistry Department, Persian Gulf University, Bushehr, P. O. Box: 7516913817, Iran

ABSTRACT

This research used multi-walled carbon nanotubes with a 30 to 50 nm diameter and an approximate length of 6 μm to store hydrogen gas by the volumetric method. Carbon nanotubes' structure, shape, and physical properties were investigated by X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy, and infrared spectroscopic analysis. To investigate the hydrogen storage capacity in carbon nanotubes, the effect of two parameters, namely acid washing and YAG: Nd laser irradiation, were studied. The results showed that acid washing and laser irradiation increased the specific surface area of carbon nanotubes by 59% and 100%, respectively. Studies also showed that purified carbon nanotubes stored 0.3 wt.% hydrogen, which revealed a 75% increase compared to the original nanotubes. Also, laser irradiation with different times changed the storage capacity of nanotubes. The optimal value of laser irradiation was obtained to be 90 minutes, which increased the storage capacity of hydrogen gas in nanotubes to 1.1 wt.%.

Keywords: Carbon nanotubes, Acid washing, Laser, Hydrogen storage, Volumetric method.

۱- مقدمه

کربن به ضخامت یک اتم و به شکل استوانه توخالی ساخته شده است، در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما در لابراتور NEC در ژاپن کشف شد (۳). خواص ویژه و منحصر به فرد آن از جمله مدول یانگ بالا و استحکام کششی خوب از یک طرف و طبیعت کربنی (کم وزن، بسیار پایدار و ارزان) نانولوله ها باعث شده که کارهای تئوری و عملی زیادی روی ساختار اتمی و الکترونی نانولوله های کربنی انجام شود. اولین نانولوله هایی که توسط ایجیما کشف شد در حقیقت نانولوله های کربنی چند جداره^۱ بود. دو سال بعد ایجیما و ایچیهاشی (۴) و بتن (۵) ترکیبی از نانولوله های کربنی تک جداره^۲ را گزارش دادند. امروزه در روند تحقیق درباره نانولوله ها توجه ویژه ای بر روی استفاده از آن ها در ساخت ابزارها متمرکز شده است. اکثر پژوهشگران پیش بینی می کنند که در آینده ای نزدیک نانولوله ها کاربردهای صنعتی وسیعی خواهند داشت.

از زمان تولید نانولوله های کربنی به دلیل ساختار متخلخل و ویژگی های سطحی کم نظیر یکی از کاندیداهای مناسب جهت ذخیره سازی گازها شناخته می شود. تحقیقات تئوری و تجربی نشان می دهد که نانولوله های کربنی دارای ظرفیت بالایی برای جذب و ذخیره سازی هیدروژن، اکسیژن، آرگون و متان می

تا اواخر قرن بیستم فقط دو نوع ساختار بلوری کاملاً کربنی یعنی ساختارهای طبیعی الماس و گرافیت به طور دقیق شناخته شده بودند. با وجود تلاش های برخی از شیمیدان های دنیا، ساخت شکل جدید مولکول یا پلیمر کربنی به نتیجه مطلوب نرسید. هری کروتو از دانشگاه ساسکس و ریچارد اسمالی از دانشگاه رایس در هیوستون به طور جداگانه بر روی خوشه های کربن کار می کردند. در آگوست ۱۹۸۵ این دو دانشمند در رایس به هم پیوستند و یک سری آزمایش مشهور بر روی تبخیر گرافیت انجام دادند. نتیجه آزمایش های آن ها شگفت انگیز بود و در خوشه های کربن، C_{60} کشف شد. در ابتدا هیچ توضیح روشنی برای ساختار این مولکول وجود نداشت، زیرا هیچ ساختار بازی به طور خاص که شامل ۶۰ اتم باشد پیدا نشده بود. سرانجام این دو دانشمند کشف کردند که یک خوشه بسته می تواند شامل ۶۰ اتم کربن باشد و ساختاری یکتا داشته باشد (۱ و ۲). نانولوله های کربنی شاید مهم ترین ثمره این کشف باشد. خواص منحصر به فرد (مکانیکی، الکترونیکی، شیمیایی و مغناطیسی) این مواد کم نظیر موجب شده است که کاربردهای زیادی برای آن ها به وجود آید. نانولوله کربنی که از صفحات

سر یا حفراتی در دیواره نانولوله‌ها جذب در حفرات داخلی را افزایش دهند.

روش‌های متفاوتی برای ایجاد حفرات در سطح نانولوله‌های کربنی و دسترسی به سطوح داخلی آن‌ها وجود دارد. استفاده از لیزر به‌عنوان یک منبع انرژی در محیط مایع به‌عنوان یک عامل مؤثر در ایجاد حفرات در سطح نانولوله‌ها گزینه مناسبی می‌باشد. البته استفاده از لیزر در محیط‌های مختلف جهت ساخت نانوذرات به‌عنوان کندگی لیزری به‌شدت مورد استفاده قرار گرفته است (۱۷-۱۹). اولین آزمایشاتی که در آن لیزر نقش اساسی را ایفا می‌کرد. در سال ۱۹۶۰ انجام شد (۲۰) و در ۵۰ سال اخیر تکنولوژی لیزر به یک صنعت میلیون دلاری تبدیل شده است (۲۱-۲۳).

به‌عنوان یک تعریف کوتاه، لیزر کندگی، جدا کردن قطعات میکروسکوپی ماده از سطح جامد به‌واسطه تاباندن نور لیزر است. اغلب برهم‌کنش لیزر با سطح جامد در بازه زمانی 10^{-8} تا 10^{-13} ثانیه، با شدت پالس‌های لیزر در حدود 10^6 تا W/cm^2 صورت می‌گیرد (۲۴). در این پژوهش از نانولوله‌های کربنی چند جداره جهت ذخیره‌سازی گاز هیدروژن به روش حجم‌سنجی استفاده شده است. ساختار، شکل و خواص فیزیکی نانولوله‌های کربنی با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس و آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز جرم‌سنجی حرارتی به همراه گرماسنجی تفاضلی، دستگاه اندازه‌گیری سطح و حفرات ماده استفاده شده است. اثر اسیدشویی و تابش لیزر جهت دستیابی به حفرات داخلی نانولوله‌ها و ظرفیت ذخیره‌سازی گاز هیدروژن به روش حجم‌سنجی مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد و وسایل مورد استفاده

تمام مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا تهیه شده از شرکت مرک، مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

• نانولوله‌های کربنی (قطر تقریبی 40 تا 50 نانومتر و طول

باشند. پیش‌بینی‌ها و نتایج تجربی نشان می‌دهند که نانولوله‌های کربنی می‌توانند اتم‌ها و مولکول‌ها را با استفاده از خواص جذب و موئینگی نگه دارند، که این خواص منحصر به فرد آن‌ها را به گزینه‌های مناسب به‌عنوان مواد فوق جاذب و راکتور-های نانویی تبدیل کرده است (۸-۶). دایلون و همکارانش (۹)، با استفاده از روش برنامه گرمایی جذب، جذب گاز هیدروژن را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که انرژی جذب هیدروژن در حفرات نانولوله‌های کربنی چهار برابر صفحه گرافیتی می‌باشد. فوجیوارا و همکاران دریافتند که حفرات داخلی نانولوله‌های کربنی توانایی بالاتری برای جذب گازها در مقایسه با شیارهای تشکیل شده از نانولوله‌های کربنی به هم چسبیده، دارند. آن‌ها نشان دادند که باز کردن سر نانولوله‌ها به‌شدت میزان جذب نانولوله‌ها را بالا می‌برد، بنابراین آن‌ها نتیجه گرفتند که حفرات مرکزی نانولوله‌ها تأثیر چشمگیری بر روی جذب گازها دارند. یانگ و همکارانش (۱۰)، رفتار جذبی نانولوله‌ها را مورد بررسی قرار دادند و ثابت کردند که تئوری جذب کلاسیکی برای حفرات نانولوله‌ها هنوز برقرار است. این نتایج همچنین نشان دادند که انرژی جذب بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره به دلیل برآیند نیروهای مربوط به استوانه‌های هم محور کربنی در مقایسه با نانولوله‌های کربنی تک دیواره کمی بالاتر است. اتم هلیم و مولکول هیدروژن دو گزینه مناسب به جهت وزن مولکولی پایین، برای بررسی سیستم یک بعدی نانولوله‌های کربنی می‌باشند. محاسبات با استفاده از مونت کارلو^۳ نشان داد که انرژی جذب هلیم در نانولوله‌ها سه برابر سطح گرافیت می‌باشد و اتم هلیم و مولکول هیدروژن در نانولوله‌ها به‌صورت سیال کوانتومی یک بعدی وجود دارد (۱۱-۱۳). در بعضی حالت‌ها سر نانولوله‌های کربنی به‌طور جزئی باز بوده و از خود ویژگی‌های جذب میکرو و مزو حفرات را نشان می‌دهند (۱۰ و ۱۶-۱۴). یکی از مشکلات نانولوله‌های کربنی در دسترس نبودن حفرات داخلی و سطح کامل آن‌ها برای جذب، به دلیل بسته بودن سر نانولوله‌ها می‌باشد. بنابراین محققین زیادی در تلاشند که به‌وسیله باز کردن

سپس برای جدا نمودن کاتالیست‌های فلزی، نانولوله‌های اکسید شده در محلول سه مولار اسید فلئوریدریک به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت، بعد از آن به مدت ۶ ساعت در اسید نیتریک سه مولار در دمای جوش (۹۰ درجه سانتی‌گراد) غوطه‌ور شد، درحالی‌که سیستم رفلاکس برای اسیدشویی به کار برده شده بود. پس از جداسازی نانولوله‌های کربنی به‌وسیله سانتریفیوژ، چندین بار به‌وسیله آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد و جهت خشک کردن، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در اون در اتمسفر هوا در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. (شکل ۱)

۲-۴- تابش لیزر بر روی نانولوله‌های کربنی

در این کار پژوهشی پرتو دهی لیزری در محیط مایع (آب یون‌زدایی شده)، مخلوط شده با ۱۰۰ میلی‌گرم نانولوله‌های خالص شده توسط لیزر یاگ^۴ تنظیم شد، که سایر عوامل به غیر از انرژی لیزر، مانند طول موج، نرخ تکرار آن و ... یکسان باشند. بدین منظور با تغییر فاصله عدسی کانونی‌کننده نسبت به هدف، انرژی تپ لیزر تنظیم گردید. انرژی تپ ۵۰ میلی‌ژول، نرخ تکرار تپ ۵ هرتز، پهنای تپ ۱۰ نانوثانیه، نانولوله‌های کربنی غوطه‌ور در ۵۰ سی‌سی مایع بوده است. در ابتدا مسیر پرتو لیزر به اندازه ۹۰ درجه توسط یک آینه تغییر داده شد و سپس توسط عدسی بر سطح مایع متمرکز گردید و به مدت زمان معین تابش‌دهی لیزر روی آن صورت گرفت. پس از سپری شدن زمان‌های متفاوت تابش‌دهی: ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه، مایع موجود در سوپانسیون حاصله در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در اون خشک شد و پودر باقیمانده برای بررسی میزان ذخیره‌سازی هیدروژن جمع‌آوری شد. در شکل (۲) طرحواره‌ای از مکانیزم تابش لیزر به سوپانسیون نانولوله‌های کربنی آورده شده است.

۲-۵- ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی

جهت ذخیره‌سازی هیدروژن از سیستم حجم‌سنجی که در

تقریبی ۶ میکرومتر خریداری شده از شرکت مرک، اسید فلئوریدریک، اسید نیتریک، آب یون‌زدایی شده، اتانول، استون و گاز هیدروژن.

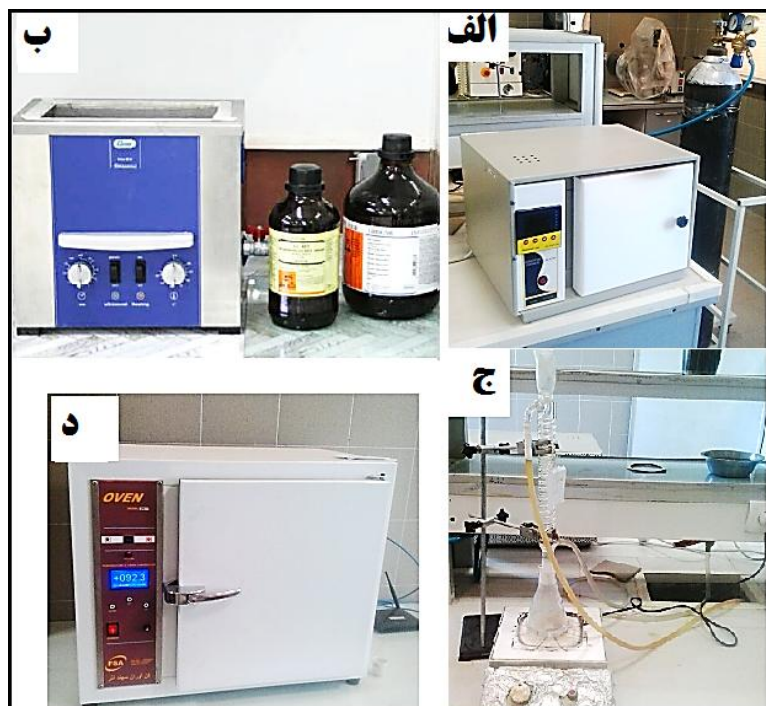
- هم‌زن مغناطیسی، ترازو، پیپت، اون، کوره، سانتریفیوژ، بشر، ساعت، بالون ژوژه، شیشه ساعتی، دکانتور، گیره و پایه، فشارسنج

۲-۲- دستگاه‌های آنالیز مورد استفاده

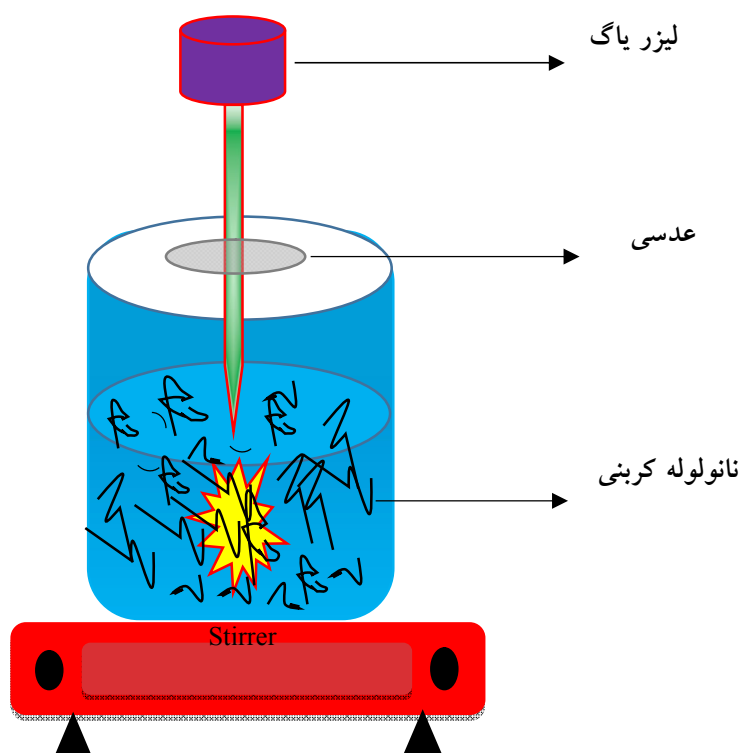
تجهیزات مشخصه‌یابی شامل میکروسکوپ الکترونی عبوری شرکت ZEISS، مدل EM ۱۰۰C-۱۰KV، الگوی پراش پرتو ایکس ساخت BRUKER، آلمان، مدل Advance D8، با تابش $K\alpha$ -Cu و زاویه اسکن ۱۰ تا ۸۰ درجه، دستگاه آنالیز جرم‌سنجی حرارتی به همراه گرماسنجی تفاضلی، دستگاه اندازه‌گیری سطح و حفرات ماده مدل ۲۰۲۰Asap Micromeritics ایالات متحده آمریکا، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل FT/IR ۴۶۰۰ JASCO، ساخت ژاپن می‌باشند.

۲-۳- خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی معمولاً دارای ناخالصی‌هایی مانند نانوذرات گرافیتی، کربن آمورف، فولرین و کاتالیست فلزی می‌باشند. قبل از اینکه نانولوله‌ها در کاربردهای مختلفی نظیر کامپوزیت‌ها، نانو الکترونیک و ذخیره‌سازی هیدروژن به کار برده شوند، باید از انواع ناخالصی‌ها جدا شوند. روش‌های خالص‌سازی باید به‌منظور بهبود بخشیدن به کیفیت و بازده نانولوله‌های کربنی، انتخاب شوند. این روش‌ها شامل مراحل گوناگونی است که مهم‌ترین آن‌ها، اکسید کردن (از بین بردن ناخالصی‌های کربنی مثل کربن آمورف)، عملیات اسیدی (از بین بردن ناخالصی کاتالیست‌های فلزی در نانولوله‌های کربنی) و بازپخت (جهت بهبود کیفیت نانولوله‌های کربنی) می‌باشد. جهت خالص‌سازی، ۱۰۰ میلی‌گرم از نانولوله‌های کربنی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، تحت اتمسفر هوا، به مدت ۶۰ دقیقه جهت از بین بردن کربن آمورف و سایر ساختار کربنی حرارت داده شده‌اند.



شکل ۱- مراحل خالص سازی نانولوله های کربنی در آزمایشگاه: (۱) اکسید کردن؛ (۲) غوطه ور شدن در اسید فلتوریدریک؛ (۳) غوطه ور شدن در دمای جوش در اسید نیتریک؛ (۴) خشک کردن در آون.



شکل ۲- طرحواره ای از چیدمان به کار گرفته شده جهت تولید نانوذرات با لیزر در محیط مایع.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیزهای ساختاری

شکل (۳) نمودار الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانولوله های کربنی اولیه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که الگوی پراش نشان می‌دهد، ساختار کربنی نانولوله‌ها از پنج قله در 2θ ۲۶/۲، ۴۰/۰، ۴۴/۶، ۵۴/۲، ۷۷/۶ درجه تشکیل شده است که به ترتیب بیانگر صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۰۰۴) و (۱۱۰) می‌باشد و با ساختار کربن به شماره کارت مرجع ۰۱-۰۶۴۶ کاملاً مطابقت دارد (۲۵).

شکل (۴) طیف تبدیل فوریه مادون قرمز مربوط به نانولوله‌های کربنی خالص‌سازی شده را نشان می‌دهد.

طیف مذکور از بازه cm^{-1} ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ برای نانولوله‌ها ثبت شده است. در شکل (۴) یک قله پهن در $3442 cm^{-1}$ مشاهده می‌شود که به پیوند اکسیژن-هیدروژن (O-H) مربوط است. قله جذبی دیگری در $1631 cm^{-1}$ به ارتعاشات کششی گروه کربونیل (C=O) و پیوند یگانه کربن (C-C) نسبت داده می‌شود. این مشاهده مؤید آن است که در نانولوله‌های خالص‌سازی شده، گروه‌های آب دوست کربوکسیل بر روی سطح نانولوله‌های کربنی چسبیده‌اند. قله موجود در $2921 cm^{-1}$ نیز به ارتعاش کششی پیوند کربن-هیدروژن (C-H) نسبت داده می‌شود. می‌توان این‌گونه تصور کرد که این پیوندها از شکست پیوندهای دوگانه کربن-کربن (C=C) در طی فرایند خالص‌سازی به وجود آمده‌اند (۲۶).

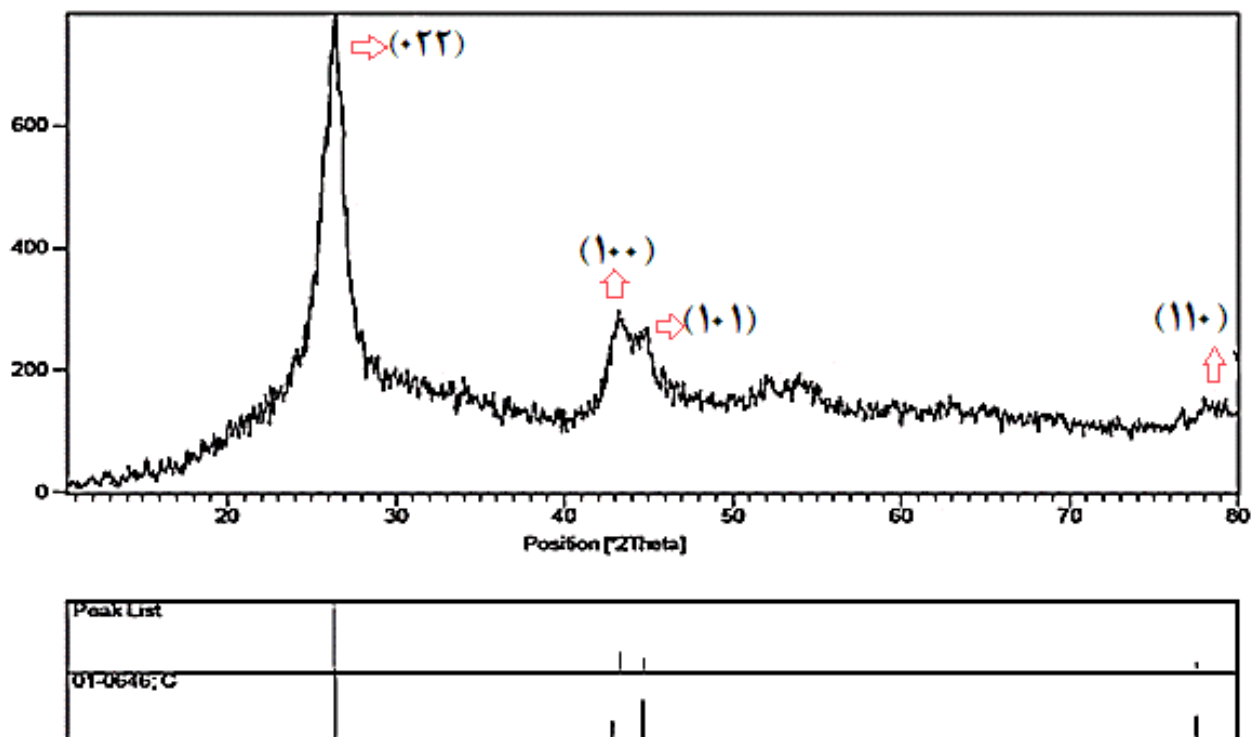
شکل (۵) تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری را برای نانولوله‌های کربنی اولیه، خالص‌شده و تابش شده با لیزر را نشان می‌دهد. به‌منظور انجام آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری، ابتدا کلئید حاوی نانولوله به‌دست آمده در آب دیونیزه به‌مدت ۱۵ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار گرفتند، سپس یک قطره از آن روی گرید مسی که با لایه کربنی پوشانده شده است، چکانده شد و در شرایط محیطی خشک گردید.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری شکل نانولوله‌های کربنی چند دیواره با قطر تقریبی ۳۰ تا ۵۰ نانومتر را مشخص

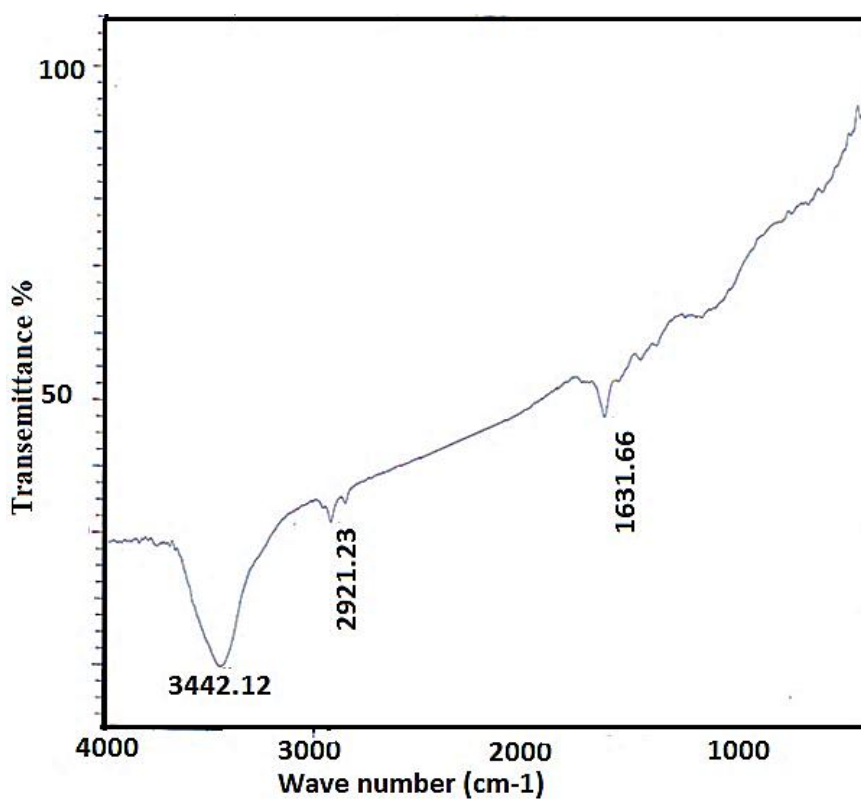
آزمایشگاه طراحی و ساخته شد، استفاده گردید. این سیستم مجهز به یک پمپ روتاری^۵، فشارسنج فشار بالا و فشارسنج پیرانی است که دمای آن نیز از ۷۰- تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌صورت کنترل شده قابل تغییر است. گرمکن سیستم قابل برنامه‌ریزی می‌باشد. محفظه نمونه‌گذاری از یک لوله از جنس فولاد بوده و فشار آن به‌صورت کنترل شده قابل تغییر می‌باشد. به‌منظور ذخیره‌سازی هیدروژن به روش حجم‌سنجی، ابتدا ۱۰۰ میلی‌گرم از نانولوله‌های کربنی مورد نظر در محفظه فولادی قرار گرفت و به‌وسیله پمپ روتاری فشار محفظه به 10^{-2} میلی‌بار می‌رسد. سپس به‌منظور خروج گازهای جذب شده در نانولوله های کربنی، دمای نانولوله‌ها به ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و به‌مدت یک ساعت در این دما و فشار نگه داشته شد. در هنگام سرد شدن نمونه فشار محفظه ثابت نگه داشته شد. بعد از سرد شدن نانولوله‌ها فشار محفظه توسط گاز هیدروژن شکسته و فشار آن به یک بار رسانده شد. نانولوله‌ها در این فشار به‌مدت معین نگه داشته شدند. بعد از انجام فرآیند ذخیره‌سازی هیدروژن، دمای نانولوله‌های کربنی توسط نیتروژن مایع به ۷۰- درجه سانتی‌گراد رسانده شده، و فشار محفظه دوباره به‌وسیله پمپ روتاری به 10^{-2} میلی‌بار پمپ گردید سپس ارتباط محفظه از پمپ قطع گردیده و دمای محفظه از ۷۰- به دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. در این فرایند تغییرات فشاری به‌طور لحظه‌ای ثبت گردید. با توجه به اینکه میزان نشت محفظه قابل اغماض است از داده‌های فوق و بر اساس معادله حالت گازها (معادله ۱) و ثابت بودن حجم محفظه و تغییرات فشار می‌توان میزان ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌ها و دماهای دفع هیدروژن از نانولوله‌ها را به‌دست آورد.

$$PV = nRT \quad (1)$$

P در این معادله فشار گاز است و یکای آن پاسکال است. V نشان‌دهنده حجم گاز است و یکای آن مترمکعب است. T دمای گاز بر حسب کلوین و n مقدار گاز بر حسب مول و R ثابت عمومی گازها است.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نانولوله‌های کربنی.

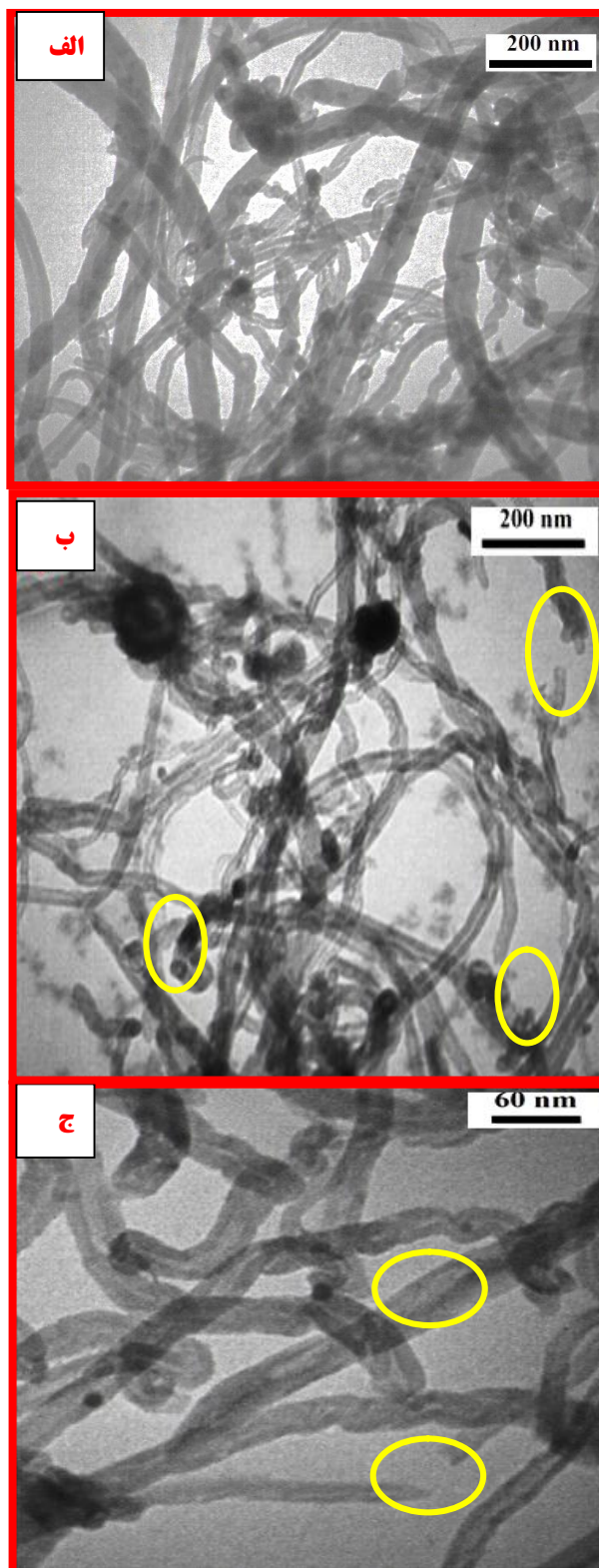


شکل ۴- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانولوله‌های کربنی خالص شده.

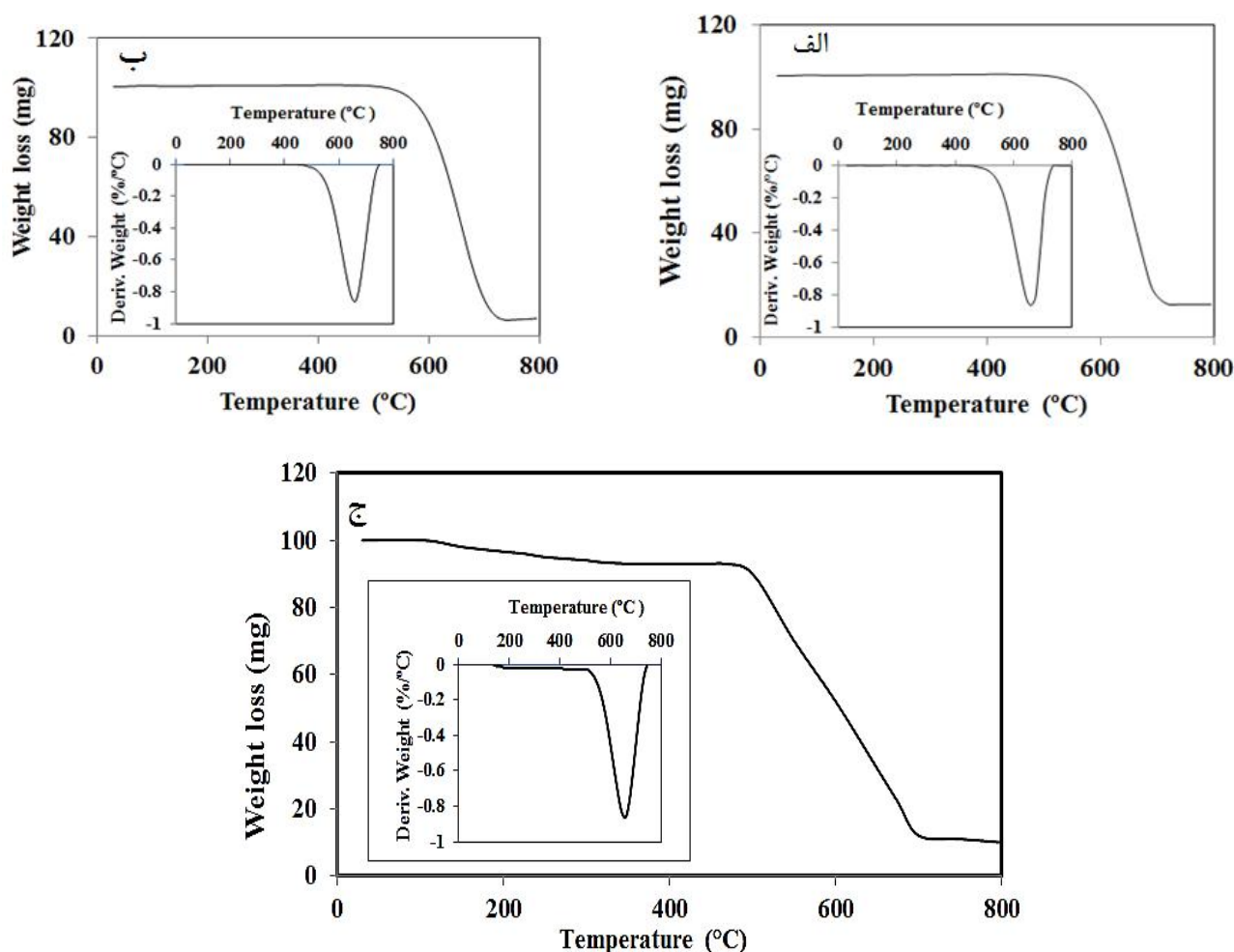
می‌کند. همان‌گونه که از شکل (۵- ب و ج) (دایره‌های زرد رنگ) مشخص است، اسیدشویی باعث باز شدن سر برخی از نانولوله‌ها شده است و اثر لیزر بر روی برخی از دیواره‌های نانولوله به‌خوبی دیده می‌شود.

همان‌گونه که از قبل اشاره شد، جهت بهینه‌سازی نانولوله‌های کربنی چند جداره برای ذخیره‌سازی هیدروژن عملیات حرارت‌دهی در هوا در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و همچنین اسیدشویی بر روی نانولوله‌ها با قطر ۵۰-۳۰ نانومتر و طول چند میکرون انجام گرفته است. در واقع عملیات حرارت‌دهی جهت اکسیدشدن کربن آمورف و اسیدشویی جهت از بین رفتن کاتالیست‌های فلزی در نانولوله‌های کربنی و همچنین بازکردن نانولوله‌های کربنی جهت افزایش میزان ذخیره‌سازی هیدروژن به کار می‌رود. نتایج حاصل از خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی به روش‌های متفاوت نشان می‌دهد که حتی با اعمال روش‌های بسیار خاص و دقیق باز هم مقداری ناخالصی فلزی در نانولوله‌ها باقی می‌ماند، جهت بررسی میزان کاتالیست‌های فلزی باقی مانده در نانولوله‌های کربنی از آنالیز جرم‌سنجی حرارتی^۶ و جهت تعیین نقاط شروع و پایان سوختن نمونه از مشتق نمودار توسط دستگاه آنالیز جرم‌سنجی حرارتی بهره گرفته شده است. شکل (۶) منحنی /منحنی توزین حرارتی و آنالیز حرارتی افتراقی^۷ برای نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از خالص‌سازی و تابش لیزر را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از نمودار مشخص است، میزان ناخالصی فلزی قبل از خالص‌سازی ۱۲/۴ درصد و بعد از خالص‌سازی ۶/۹ درصد می‌باشد.

علاوه بر این شکل (۶- ج) تغییر نمودار را در بازه ۱۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه‌های دیگر نشان می‌دهد که این عامل به ایجاد ساختارهای کربنی آمورف با تابش لیزر مربوط می‌شود. در واقع کاهش وزن نانولوله‌های کربنی تابش شده با لیزر در نمودار جرم‌سنجی حرارتی در بازه ۱۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به اکسید شدن و سوختن ساختارهای کربنی آمورف ایجاد شده توسط تابش لیزر و تخریب دیواره‌های نانولوله‌ها می‌باشد. اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) نانولوله‌های کربنی اولیه (ب) نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده (ج) نانولوله‌های کربنی تابش شده با لیزر در مدت زمان ۹۰ دقیقه.

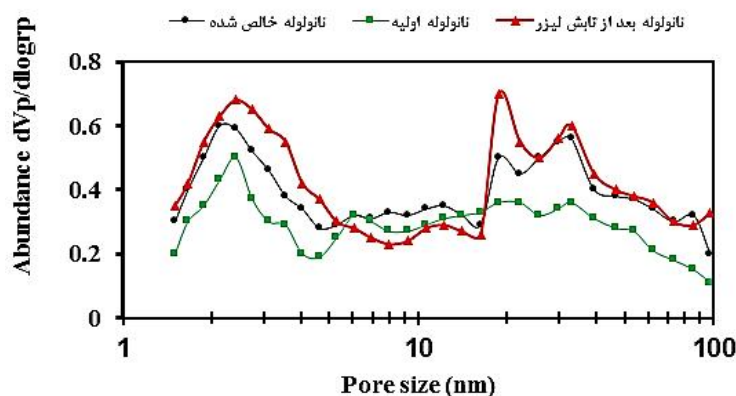


شکل ۶- نمودار جرم‌سنجی حرارتی و مشتق آن برای نانولوله‌های کربنی (الف اولیه، ب) خالص شده، (ج) خالص شده و ۹۰ دقیقه تابش لیزر.

حفره‌های ماده را محاسبه نماید. آنالیز BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. جهت بررسی اثر اکسیداسیون و خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی بر روی سطح و توزیع حفرات آن‌ها، از ایزوترم جذب نیتروژن استفاده گردید. در شکل (۷) و همچنین جدول (۱) نتایج حاصل از این آنالیزها نشان داده شده است.

نتایج نمایش داده شده در شکل (۷) و جدول (۱) نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده دارای سطح و حجم حفرات بالاتری نسبت به نانولوله‌های اولیه می‌باشند، ریحانی و همکارانش (۲۷) و چن و همکارانش (۲۸) نیز نتایج مشابه‌ای را گزارش کرده‌اند.

در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، نانوجاذب‌ها، مواد دارویی و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانوذرات فلزی، نانولوله‌ها، نانوالیاف و ... از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب می‌باشد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب‌شونده روی سطح به‌وجود می‌آید. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه نمود و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. این سیستم بر اساس تئوری BET و همچنین مقادیر اندازه‌گیری شده جذب و واجذب ماده می‌تواند سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع سایز



شکل ۷- نمودار توزیع اندازه حفرات نانولوله‌های اولیه و اسیدشویی شده و ۹۰ دقیقه تابش شده با لیزر.

جدول ۱- داده‌های آنالیز توزیع اندازه حفرات و سطح ویژه نانولوله‌های اولیه و اسیدشویی شده و ۹۰ دقیقه تابش شده با لیزر

نمونه	سطح مؤثر (m^2g^{-1})	میانگین قطر حفرات (nm)	ماکزیمم حفره (nm)
نانولوله اولیه	۵۵/۲	۲۲/۶	۲/۴
نانولوله خالص شده	۸۶/۳	۴۱/۷	۲/۱
نانولوله بعد از تابش لیزر	۱۱۰/۰	۴۵	۳/۳

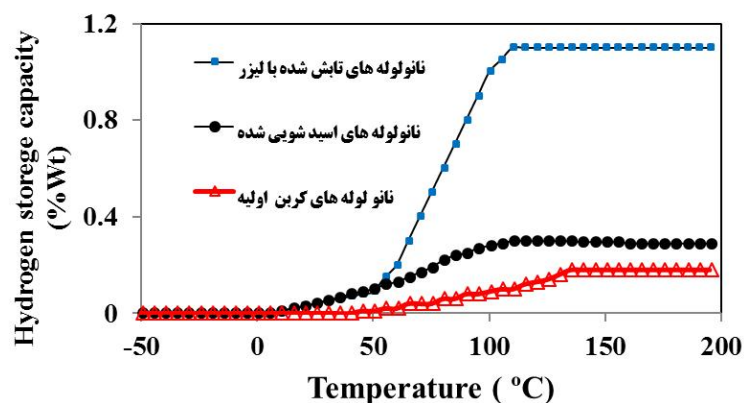
می‌دهد که نانولوله‌های کربنی تابش داده شده با لیزر و اسیدشویی شده دارای ظرفیت ذخیره‌سازی بالاتری در مقایسه با نانولوله‌های کربنی اولیه می‌باشند. که به ترتیب مقادیر ۰/۱۸، ۰/۳ و ۱/۱ درصد وزنی برای نانولوله‌های اولیه و نانولوله‌های اسیدشویی شده و نانولوله‌های تابش شده با لیزر به دست آمده است. با توجه به نتایج آنالیز اندازه‌گیری سطح و حجم حفرات، افزایش ذخیره‌سازی هیدروژن در نمونه‌های اسیدشویی شده و تابش شده با لیزر را می‌توان باز شدن سر و جداره‌های نانولوله‌های کربنی و دسترسی به منافذ داخلی آن‌ها دانست. بنابراین همخوانی مناسبی بین ذخیره‌سازی هیدروژن به روش حجم‌سنجی و نتایج حاصل از آنالیز BET وجود دارد.

شکل (۸) همچنین نشان می‌دهد که بازه دمایی واجذب هیدروژن در نانولوله‌های کربنی اولیه، اسیدشویی شده و ۹۰ دقیقه تابش شده با لیزر به ترتیب از ۵۰ تا ۱۴۰ و از ۰ تا ۱۲۰ و ۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد، که این موضوع می‌تواند به افزایش ابعاد حفرات در نانولوله‌های کربنی و در نتیجه کاهش انرژی جذب هیدروژن بر روی نانولوله‌های کربنی مرتبط باشد.

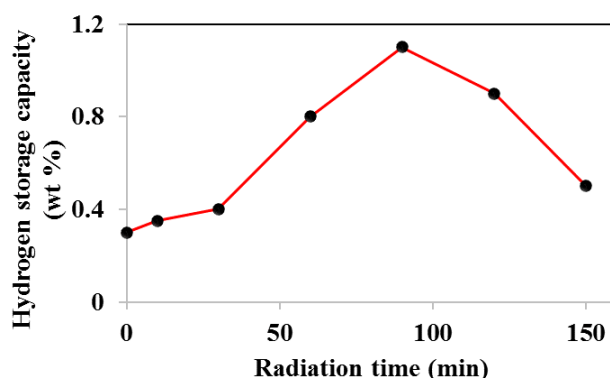
از جدول (۱) مشخص است که نانولوله‌های خالص شده، دارای سطح مؤثر و حفرات بیشتر و گاهی با اندازه کوچک‌تری می‌باشند که نتیجه انجام عملیات اسیدی و باز شدن سر نانولوله‌های کربنی و دسترسی به برخی نقاط داخلی آن‌ها می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که تابش ۹۰ دقیقه لیزر یاگ، به شدت سطح مؤثر و اندازه حفرات در نانولوله‌های کربنی را افزایش می‌دهد که بیانگر تأثیر لیزر بر روی دیواره نانولوله‌ها و ایجاد شکاف در ساختار آن‌ها جهت دستیابی راحت‌تر به سطوح داخلی آن‌ها می‌باشد.

۲-۳- ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی اولیه و خالص شده

برای بررسی چگونگی ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی از روش حجم‌سنجی استفاده شد. در شکل (۸) طیف دفع هیدروژن از نانولوله‌های کربنی اولیه و خالص شده و تابش شده با لیزر آمده است. نتایج به دست آمده از ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی اولیه و اسیدشویی شده نشان



شکل ۸- نمودار دفع هیدروژن برای نانولوله های کربنی.



شکل ۹- تأثیر افزایش زمان تابش لیزر بر روی ظرفیت ذخیره سازی گاز هیدروژن در نانولوله های کربنی.

حفرات بسیار بزرگ می باشد که نمی تواند هیدروژن را در خود نگه دارد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانولوله های کربنی چند جداره با قطر تقریبی ۳۰ تا ۵۰ نانومتر و طول ۶ میکرومتر جهت ذخیره سازی گاز هیدروژن در فشار یک بار مورد استفاده قرار گرفتند. جهت افزایش ظرفیت ذخیره سازی گاز هیدروژن در نانولوله ها اثر دو پارامتر اسیدشویی و تابش لیزر یاگ بر روی نانولوله های کربنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان دهنده تأثیر مثبت اسیدشویی در افزایش ظرفیت ذخیره سازی گاز هیدروژن در نانولوله ها می باشد که افزایش ۷۵ درصدی را از خود نشان می دهد و این امر به دلیل حذف ناخالصی ها و باز شدن نانولوله

با توجه به مطالب فوق می توان نتیجه گرفت که تابش لیزر می تواند به عنوان یک عامل مؤثر در ظرفیت ذخیره سازی گاز هیدروژن در نانولوله های کربنی عمل کند. شکل (۹) تغییرات ظرفیت ذخیره سازی گاز هیدروژن در نانولوله های کربنی تابش شده با زمان های متفاوت لیزر را نشان می دهد. همان گونه که از شکل پیداست افزایش زمان تابش لیزر تا یک مقدار بهینه (۹۰ دقیقه) باعث افزایش ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن در نانولوله های کربنی می شود که به دلیل تخریب دیواره های نانولوله ها و دسترسی منافذ داخلی آن ها به عنوان سایت های جذب هیدروژن می باشد ولی با افزایش زمان تابش لیزر میزان ظرفیت ذخیره سازی در آن ها به طور چشمگیری کاهش می یابد که نشان دهنده تخریب بیش از حد دیواره نانولوله ها و از بین رفتن سایت های مؤثر ذخیره سازی گاز هیدروژن و ایجاد

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از حمایت و همکاری مسئولین دانشگاه خلیج فارس و همکاران آزمایشگاه پژوهشی نانویوفوتونیک اعلام می‌دارند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

های کربنی و افزایش سایت‌های در دسترس برای جذب گاز هیدروژن می‌باشد. علاوه بر آن تابش لیزر تا یک مقدار بهینه با ایجاد حفرات جدید بر روی سطح نانولوله‌ها و دسترسی به منافذ داخلی به افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در نمونه‌ها کمک می‌کند. تابش ۹۰ دقیقه لیزر به سوسپانسیون حاوی نانولوله‌های کربنی باعث افزایش تقریباً ۴ برابری ظرفیت ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در نانولوله‌های کربنی می‌شود.

واژه‌نامه

1. multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)
2. single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)
3. Monte Carlo
4. YAG laser
5. rotary pump
6. thermogravimetric analysis (TGA)
7. differential thermal analysis (DTA)

مراجع

1. Harris PJF, Hernández E, Yakobson BI. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century. *Am. J. Phys* [Internet]. 2004; 72: 415-21. Available from: <https://doi.org/10.1119/1.1645289>
2. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* [Internet]. 1985 Nov;318(6042):162-3. Available from: <https://www.nature.com/articles/318162a0>
3. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* [Internet]. 1991;354(6348):56-8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>
4. Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* [Internet]. 1993 Jun;363(6430):603-5. Available from: <https://www.nature.com/articles/363603a0>
5. Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* [Internet]. 1993 Jun;363(6430):605-7. Available from: <https://www.nature.com/articles/363605a0>
6. Han W, Fan S, Li Q, Gu B, Zhang X, Yu D. Synthesis of silicon nitride nanorods using carbon nanotube as a template. *Appl Phys Lett* [Internet]. 1997;71(16):2271-3. Available from: <http://dx.doi.org/10.1063/1.120550>
7. Han W, Fan S, Li Q, Hu Y. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction. *Science* [Internet]. 1997;277(5330):1287-9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1126/science.277.5330.1287>
8. Zhu YQ, Hsu WK, Kroto HW, Walton DR. Carbon nanotube template promoted growth of NbS₂ nanotubes/nanorods. *Chem Commun (Camb)*. 2001;(21):2184-5.
9. Dillon AC, Jones KM, Bekkedahl TA, Kiang CH, Bethune DS, Heben MJ. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* [Internet]. 1997;386(6623):377-9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/386377a0>
10. Yang Q, Li F, Hou P, Liu C, Liu M, Cheng H. Evaluation of diameter distribution of inside cavities of open CNTs by analyses of nitrogen cryo-adsorption isotherm. *Chin Sci Bull* [Internet]. 2001;46(15):1317-20. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/bf03184334>
11. Stan G, Cole MW. Low coverage adsorption in cylindrical pores. *Surf Sci* [Internet]. 1998;395(2-3):280-91. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/s0039-6028\(97\)00632-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0039-6028(97)00632-8)
12. Cole MW, Crespi VH, Stan G, Ebner C, Hartman JM, Moroni S, et al. Condensation of helium in nanotube bundles. *Phys Rev Lett* [Internet]. 2000;84(17):3883-6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.84.3883>
13. Gordillo MC, Boronat J, Casulleras J. Zero-temperature equation of state of quasi-one-dimensional H₂. *Phys Rev Lett* [Internet]. 2000; 85(11): 2348-51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.2348>
14. Inoue S, Ichikuni N, Suzuki T, Uematsu T, Kaneko K. Capillary condensation of N₂ on multiwall carbon

- nanotubes. *J Phys Chem B* [Internet]. 1998;102(24): 4689–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/jp973319n>
15. Eswaramoorthy M, Sen R, Rao CNR. A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors. *Chem Phys Lett* [Internet]. 1999;304(3–4):207–10. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614\(99\)00311-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614(99)00311-5)
 16. Gao H, Wu XB, Li JT, Wu GT, Lin JY, Wu K, et al. Hydrogen adsorption of open-tipped insufficiently graphitized multiwalled carbon nanotubes. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2003;83(16):3389–91. Available from: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1620675>
 17. Mehrabi M, Parvin P, Reyhani A, Mortazavi SZ. Hydrogen storage in multi-walled carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles using laser ablation/chemical reduction methods. *Mater Res Express* [Internet]. 2017;4(9):095030. Available from: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aa87f6>
 18. Mehrabi M, Parvin P, Reyhani A, Mortazavi SZ. Hybrid laser ablation and chemical reduction to synthesize Ni/Pd nanoparticles decorated multi-wall carbon nanotubes for effective enhancement of hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2018;43(27):12211–21. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.144>
 19. Mehrabi M, Parvin P, Reyhani A, Mortazavi SZ. Hybrid laser ablation and chemical reduction to synthesize Ni/Pd nanoparticles decorated multi-wall carbon nanotubes for effective enhancement of hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2018;43(27):12211–21. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.144>
 20. Maiman TH. Stimulated optical radiation in Ruby. *Nature* [Internet]. 1960;187(4736):493–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/187493a0>
 21. Legnaioli S, Campanella B, Poggialini F, Pagnotta S, Harith MA, Abdel-Salam ZA, et al. Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy: a review. *Anal Methods* [Internet]. 2020;12(8):1014–29. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c9ay02728a>
 22. Azadgoli B, Baker RY. Laser applications in surgery. *Ann Transl Med* [Internet]. 2016 [cited 2023 Dec 10];4(23):452–452. Available from: <https://atm.amegroups.org/article/view/12910/13261>
 23. Byskov-Nielsen J, Balling P. Laser structuring of metal surfaces: Micro-mechanical interlocking. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2009;255(10):5591–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.118>
 24. Yan Z, Chrisey DB. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanosstructure generation. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* [Internet]. 2012;13(3): 204–23. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.004>
 25. Atchudan R, Pandurangan A, Joo J. Effects of nanofillers on the Thermo-mechanical properties and chemical resistivity of epoxy nanocomposites. *J Nanosci Nanotechnol* [Internet]. 2015;15(6):4255–67. Available from: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2015.9706>
 26. Ahmed DS, Haider AJ, Mohammad MR. Comparison of functionalization of multi-walled carbon nanotubes treated by oil Olive and nitric acid and their characterization. *Energy Procedia* [Internet]. 2013; 36: 1111–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.126>
 27. Reyhani A, Mortazavi SZ, Nozad Golikand A, Moshfegh AZ, Mirershadi S. The effect of various acids treatment on the purification and electrochemical hydrogen storage of multi-walled carbon nanotubes. *J Power Sources* [Internet]. 2008;183(2):539–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.039>
 28. Chen M, Yu H-W, Chen J-H, Koo H-S. Effect of purification treatment on adsorption characteristics of carbon nanotubes. *Diam Relat Mater* [Internet]. 2007;16(4–7):1110–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2006.12.061>