

## ذخیره سازی سوخت هیدروژن در گرافن بارور شده با فلز

اصغر کاظمزاده\*

\*دانشیار، پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۷/۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۲/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۲/۳۱

**چکیده** در این تحقیق، از پودر گرافن خالص استفاده شد و تحت فشار مشخص ۱۰ بار قرص هایی از آن تهیه گردید. از نمک سدیم هیدروکربنات برای بارور کردن قرص ها استفاده شد. پودر نمک سدیم درون قرص های گرافیت ریخته و تحت عملیات حرارتی در کوره قرار گرفت. آنالیز XRD جایجایی پیک مشخصه گرافن را نشان می‌دهد. سپس برای ذخیره کردن هیدروژن در قرص های تهیه شده، گاز هیدروژن توسط هیدروژن ژنراتور تولید شده و به دورن محفظه بسته که حاوی قرص‌ها بودند دمیده و محفظه توسط ازت مایع در دمای ۸۰ درجه کلونین قرار داده شد تا عملیات جذب هیدروژن صورت پذیرد. آنالیز حرارتی DSC در محیط گاز آرگون برای بررسی هیدروژن ذخیره شده در قرص ها بکار برده شد که نتایج نشان می‌دهد در زمان ۲۰ دقیقه و فشار امگاپاسکال هیدروژن، قرص گرافن بارور شده با فلز سدیم قادر به جذب و ذخیره هیدروژن بوده است.

**کلمات کلیدی:** گرافیت، آنالیز حرارتی، جذب هیدروژن، گرافیت بارور شده.

## Storage Of Hydrogen Fuel In Metal Impregnated Graphene

A. Kazemzadeh\*

\*Semiconductors Department, Materials and Energy Research Center

**Abstract** Graphite powders were used in this project and pellets were made under the pressure of 10 bar. Sodium hydro carbonate was used to dope with graphite. Sodium salt powder were poured inside the pellets and heat treated for 5 hours in vacuum at 800°C. XRD analysis showed a shift of characteristic peak of graphite. After that, in order to store hydrogen in the pellets, hydrogen was generated and purged to the pellets in the sealed chamber. The chamber was cooled to 80°K to make hydrogen adsorption possible. The pellets were exposed to hydrogen for different times and the hydrogen pressure was 1 MP. DSC analysis in argon atmosphere was carried out to assess hydrogen storage. The results showed that after 20 minutes the pellets doped with sodium could adsorb hydrogen which is good for hydrogen storage.

**Keywords:** Graphite, Hydrogen Adsorption, Doped Graphite.

\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: -، دورنگار: -، پیام‌نگار: ASG642001@yahoo.com

## ۱- مقدمه

هیدروژن یکی از منابع بسیار با ارزش انرژی در آینده می‌باشد. هیدروژن را می‌توان با استفاده از زغال سنگ، گاز طبیعی و منابع دیگر انرژی تولید کرد و آب تنها محصول باقی مانده از سوختن هیدروژن می‌باشد. در تحقیق برای سوخت-های جایگزین، هیدروژن یک کاندید ایده آل به عنوان یک حامل انرژی پاک برای کاربردهای حمل و نقلی و ساکن می‌باشد. ذخیره هیدروژن یک شرط لازم برای استقرار گسترده پیل‌های سوختی، به خصوص در حمل و نقل است [۱]. ذخیره هیدروژن به صورت هیدرید فلزی امن ترین روش بوده و فواید زیادی دارد از جمله: (۱) ذخیره ظرفیت نسبتاً بالای هیدروژن در مقایسه با حالت گاز، مایع و حتی جامد (۲) برگشت‌پذیری خوب هیدروژنی شدن/ هیدروژن زدایی با خیلی از هیدریدهای فلزی. برای ذخیره هیدروژن بهینه، هیدریدهای فلزی باید این ضوابط را داشته باشند: ظرفیت بالای ذخیره، دمای تفکیک پایین، ظرفیت تفکیک متوسط، گرمای تشکیل پایین برای حداقل کردن انرژی لازم برای آزاد شدن هیدروژن (و همچنین گرمای کمتری در تشکیل گرمای هیدرید هدر داده شود)، هزینه کم، وزن سبک (به خصوص برای کاربردها حمل و نقل از جمله وسایل نقلیه الکتریکی) و پایداری بالا در برابر اکسیژن و رطوبت برای دوره طولانی [۳-۲]. اخیراً ترکیبات کربنی نانو ساختار مثل گرافیت، نانو لوله های کربنی و گرافن برای ذخیره هیدروژن استفاده می‌شوند که دارای ظرفیت بالاتری برای ذخیره بوده و سرعت هیدروژن شدن و هیدروژن زدایی بالاتری نیز دارند [۴ و ۱]. انتظار می‌رود که سیستم های حالت جامد ذخیره هیدروژن از جمله هیدرید های فلزی، هیدریدهای شیمیایی یا مواد کربنی جاذب هیدروژن برای طراحی مهندسی وسایل حمل و نقل آسانتر بوده و برای ذخیره عنصری هیدروژن نیز امن تر باشند [۱]. مواد جدیدی که برای کاربردهای پیل سوختی توسعه داده می‌شوند باید ظرفیت ذخیره هیدروژن به صورت برگشت پذیر را تا ۵/۶ درصد وزنی داشته باشند. در این مرحله، سیستم های بر پایه Mg، هیدریدهای فلزات سبک و کربن های نانو ساختار مواد اصلی هستند که می‌توانند ظرفیت نسبتاً بالای ذخیره را فراهم کنند. اخیراً تلاش‌های زیادی برای پایین آوردن دمای تجزیه

این مواد انجام شده است تا به هیدروژن برگشت پذیر و سیستیک و چرخه عمر بهتری دست یابند [۵].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش دو نمونه که شامل گرافیت خالص و گرافن بارور شده با فلز سدیم بود تهیه گردید. این نمونه‌ها در معرض گاز هیدروژن قرار گرفتند تا میزان ذخیره‌سازی این گاز در آنها با یکدیگر مقایسه شود. مواد اولیه مورد استفاده گرافنو سدیم هیدروکربنات شرکت Merck به همراه گاز هیدروژن و آرگون.

## ۲-۱- تهیه گرافن بارور شده با فلز

ابتدا قرصی با وزن مشخص ۰/۵۴۱ گرم از گرافن خالص تهیه گردید. سپس در وسط این قرص حفره ای کوچک ایجاد شد و تقریباً مقدار ۰/۰۰۵ گرم سدیم هیدروکربنات درون آن ریخته شد. در انتها این نمونه درون کوره لوله ای در معرض گاز آرگون و دردمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت قرار گرفت. ابتدا دما با نرخ ۳ درجه در دقیقه به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیده و پس از طی ۴ ساعت در این دما با نرخ خیلی کم دمای نمونه به دمای محیط رسانده شد. از نمونه قبل و بعد از عملیات حرارتی آنالیز XRD تهیه گردید.

## ۲-۲- ذخیره گاز هیدروژن

دو قرص یکی گرافیت خالص و دیگری گرافن بارور شده با سدیم تهیه گردیدند. سپس این قرص‌ها در درون محفظه شیشه ای قرار گرفتند. گاز هیدروژن با دبی  $\text{cm}^3/\text{min}$  ۳۰۰ به مدت ۵ دقیقه از هر نمونه عبور داده شد. در مدت عملیات محفظه توسط نیتروژن مایع سرد شد. سپس هیدروژن به مدت ۴ دقیقه درون محفظه وارد شده و در آنجا محبوس می‌گردد. نمونه به مدت زمان های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه درون محفظه نگهداری شده تا هیدروژن را ذخیره نماید. در مرحله بعد آنالیز STA از نمونه ها گرفته شد و با نمونه‌های خام مقایسه گردید تا اثر ذخیره هیدروژن در نمونه ها بررسی شود.

## ۲-۳- تجهیزات

در این تحقیق برای آلایدن گرافن با سدیم، تجهیزاتی نظیر کوره تیوبی و فلومتر مورد نیاز بود. کوره مورد استفاده Yaran مجهز به کنترلر HANYOUNG-pxa بود که به یک فلومتر BROOKS جهت کنترل نرخ جریان گازهای ورودی متصل بود.

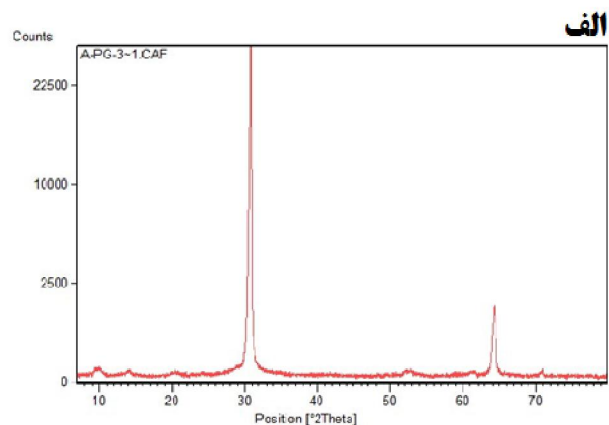
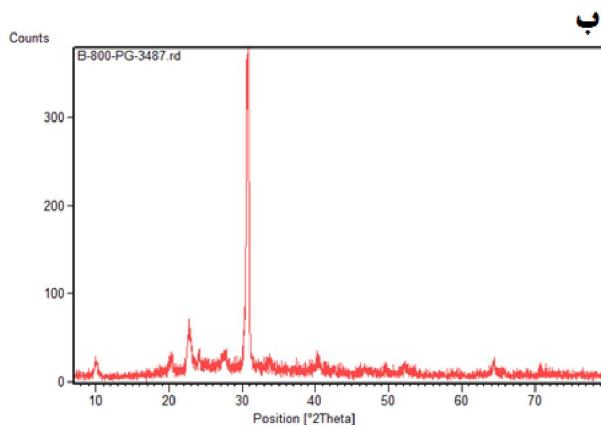
## ۲-۴- آنالیزها

برای بررسی‌های فازی نمونه‌های حاصله از دستگاه پراش اشعه X با طول موج  $1/54\text{\AA}$  استفاده شد. پرتو مورد استفاده  $\text{Cu } k\alpha$  با ولتاژ شتاب دهنده  $30\text{Kv}$  و شدت  $25\text{mA}$  بود. شناسایی فاز از طریق مقایسه پیک‌های بدست آمده با مقادیر ارائه شده در کارت‌های JCPDS انجام پذیرفت. همچنین برای مطالعه ساختار کریستالی و تعیین اندازه ذرات پودر و بررسی مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری از دستگاه TEM متعلق به شرکت Philips مدل EM208S با ولتاژ  $100\text{Kv}$  استفاده شد. از آنالیز DSC جهت بررسی

استحاله‌های فازی محتمل و همچنین رفتار گرمایش پودر(بدون عملیات پیش گرم) استفاده گردید. دستگاه استفاده شده DSC-1 ساخت شرکت Mettler Toledo بوده است.

## ۳- بحث و نتیجه گیری

روش‌های متعددی برای ذخیره سازی هیدروژن وجود دارد اما در این تحقیق امکان ذخیره آن در گرافن بارور شده با فلز سدیم بررسی شد. همانطور که در شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود طیف پراش پرتو ایکس نمونه گرافیتی که قرص های آن تهیه شد دارای یک پیک متعلق به صفحه (۰۰۲) بود که منطبق بر نتایج مربوط به گرافیت است و در عین حال بیانگر خلوص نمونه است. با اضافه کردن سدیم و عملیات حرارتی نیز پیک مشخصه گرافن مقداری جابجا می شود که این می-تواند به دلیل تجزیه سدیم هیدروکربنات باشد شکل (۱-ب). همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، ورقه‌های گرافن بصورت تکی و چندتایی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند.



شکل ۱ الف) طیف پراش اشعه ایکس نمونه گرافن (ب) آنالیز XRD گرافن بارور شده با فلز

برای داشتن فشار  $0.04$  مگاپاسکال در محفظه با حجم مشخص  $118$  سانتیمتر مکعب و در دمای  $80$  کلوین و دبی ورودی هیدروژن  $300$  سانتیمتر مکعب در دقیقه از رابطه گاز کامل  $PV=nRT$  استفاده شد. زمان لازم برای حاصل شدن این فشار در محفظه نیز  $4$  دقیقه بدست آمد. پس از  $4$  دقیقه وارد

برای ذخیره سازی هیدروژن و محاسبه جریان مورد نیاز هیدروژن ابتدا حجم محفظه بر اساس محاسبات زیر حدود  $118$  سانتی متر مکعب بدست آورده شد:

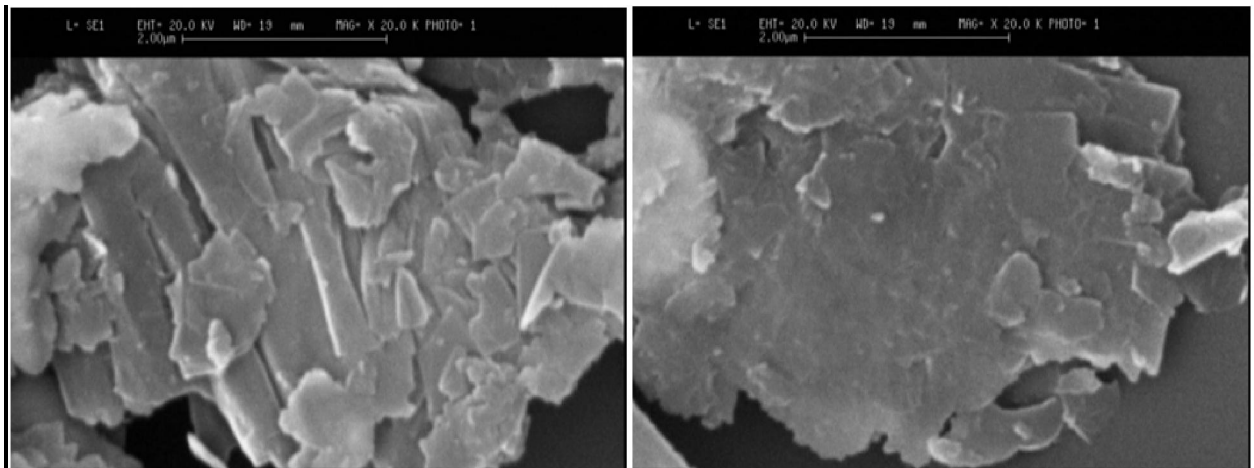
$$\frac{\pi D^2}{4} \times H = \frac{\pi (2.5)^2 \times 24}{4} \cong 118 \text{ cm}^3$$

تواند نشان دهنده عدم وجود هیدروژن ذخیره شده در گرافن خالص باشد.

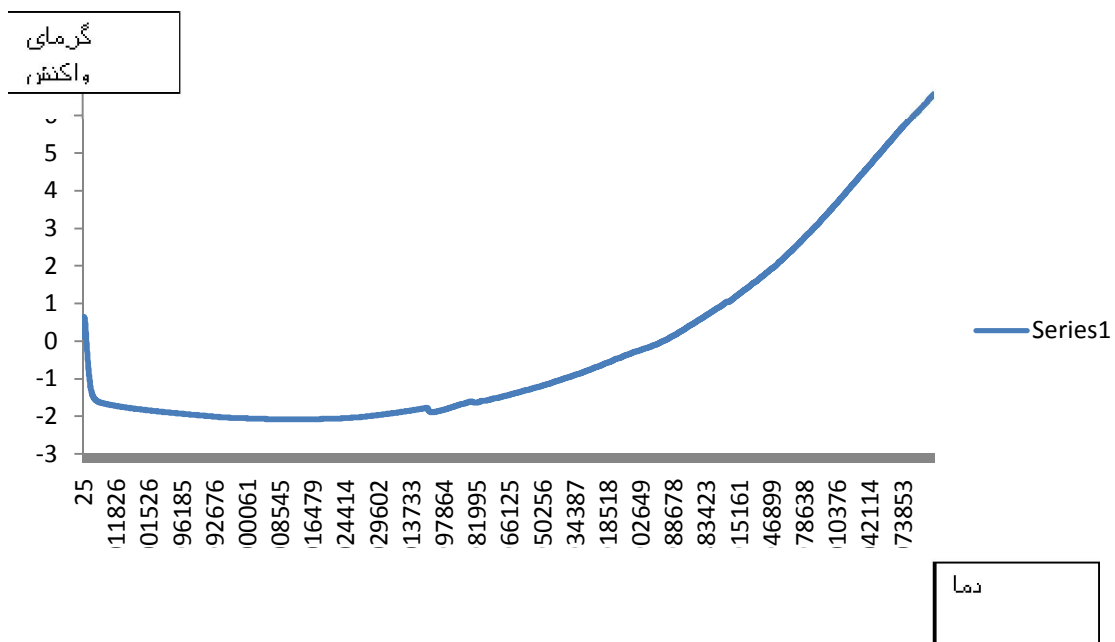
با قرار دادن نمونه در محیط هیدروژن در زمانهای ۲۰ و ۳۰ دقیقه پیکی در دماهای ۶۵۰ و ۶۲۰ درجه سانتیگراد قابل مشاهده است که می‌تواند به دلیل خروج هیدروژن از گرافن باشد (شکل ۵) و (شکل ۶).

شدن گاز هیدروژن، ورودی گاز بسته شد و نمونه در زمانهای مختلف در این فشار گاز قرار گرفت.

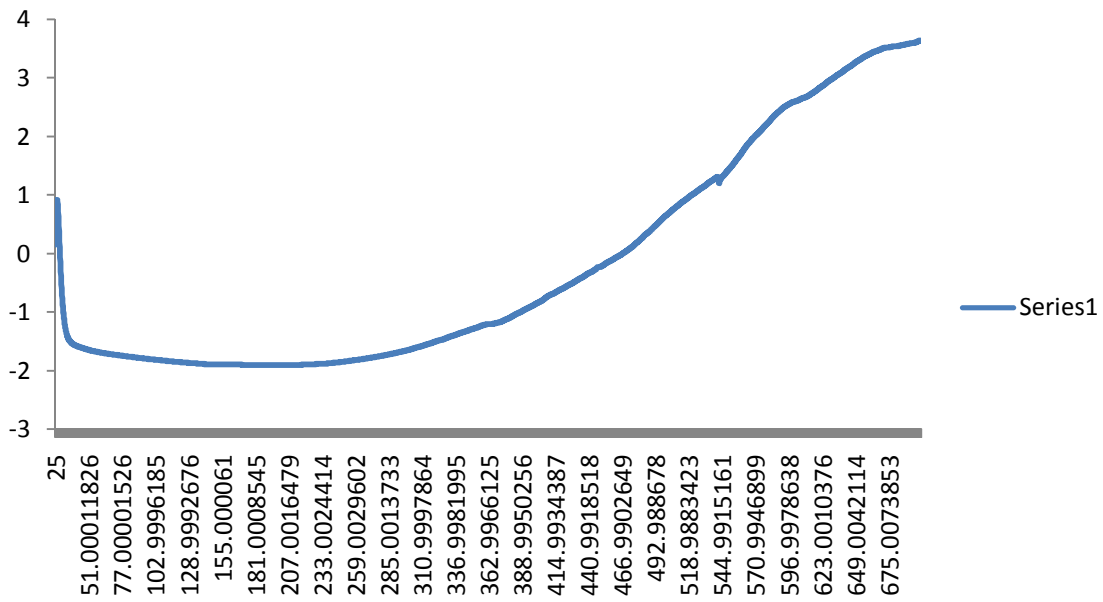
نتایج آنالیز حرارتی در محیط گاز آرگون که تغییرات گرمای واکنش براساس دما است تا دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد نیز رسم شده و تغییرات گرمای واکنش برای نمونه مرجع گرافیت با وزن ۱۱/۷ میلی گرم در شکل (۳) قابل رویت می‌باشد که در اینجا هیچ‌گونه پیکی قابل مشاهده نیست و می‌



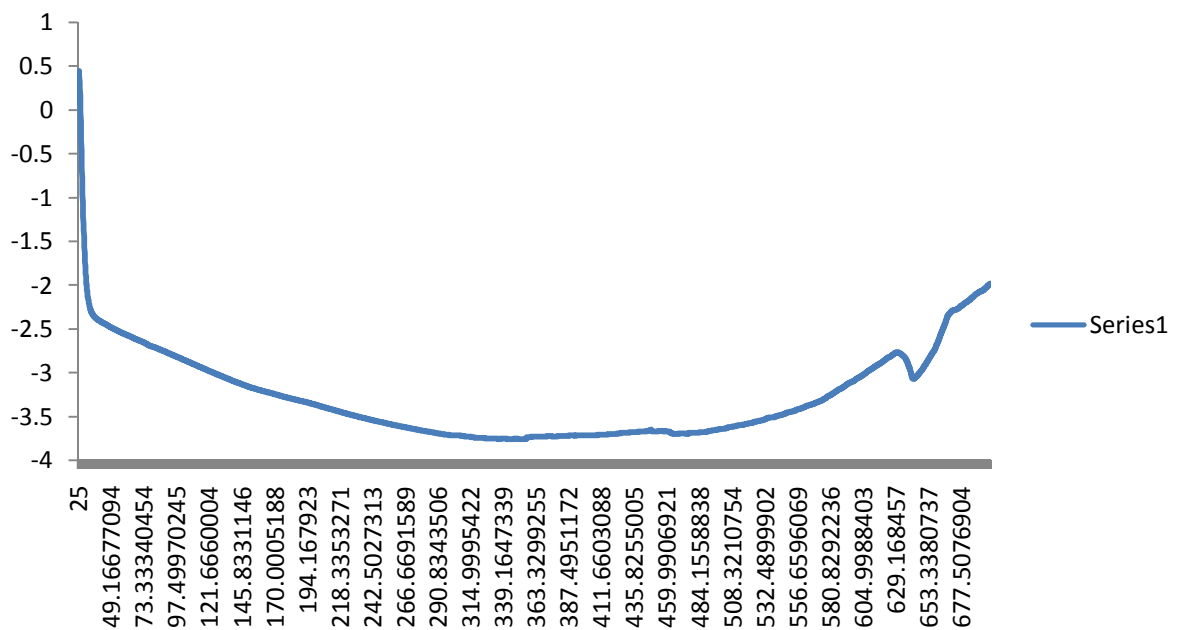
شکل ۲. تصویر SEM گرافن



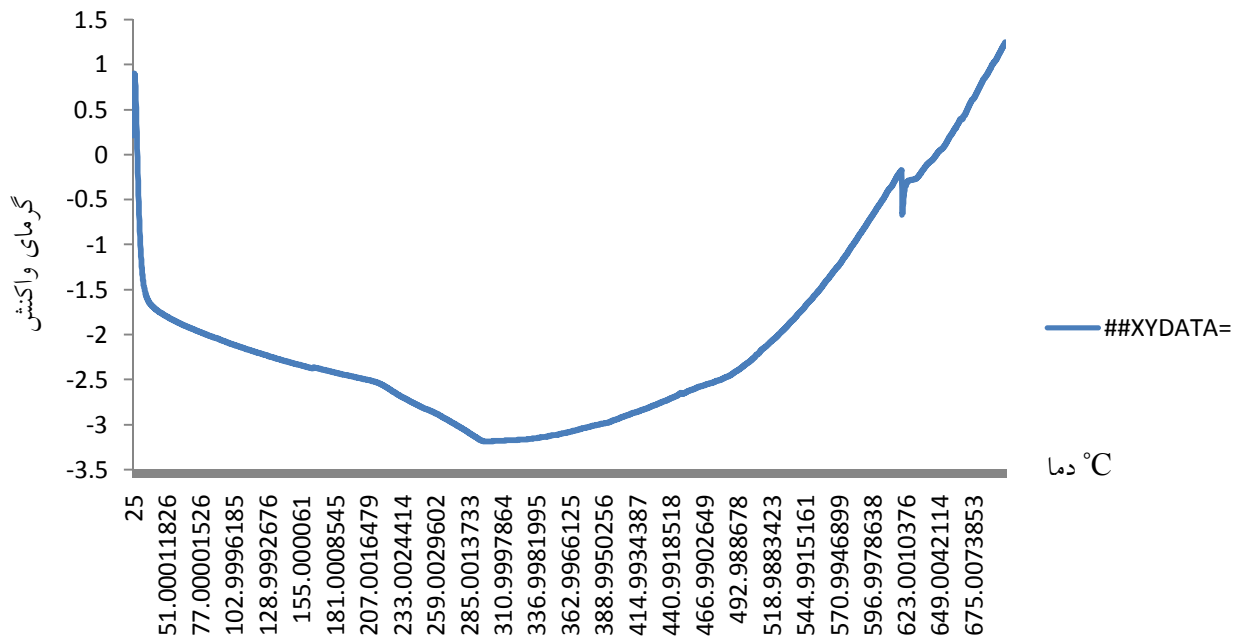
شکل ۳. تغییرات وزن بر حسب دما برای نمونه گرافن پس از ۱۰ دقیقه قرار گرفتن در محفظه هیدروژن



شکل ۴. تغییرات وزن برحسب دما برای نمونه گرافن بارور شده با فلز پس از ۱۰ دقیقه قرار گرفتن در محفظه هیدروژن



شکل ۵. تغییرات وزن برحسب دما برای نمونه گرافن بارور شده با فلز پس از ۲۰ دقیقه قرارگرفتن در محفظه هیدروژن



شکل ۶. تغییرات وزن برحسب دما برای نمونه گرافن بارور شده با فلز پس از ۳۰ دقیقه قرارگرفتن در محفظه هیدروژن

## نتایج

روش‌های متعددی برای ذخیره سازی هیدروژن وجود دارد اما در این تحقیق امکان ذخیره آن در گرافن بارور شده با فلز سدیم بررسی شد. آنالیز XRD جابجایی پیک مشخصه گرافن را نشان می‌دهد. سپس برای ذخیره کردن هیدروژن در قرص‌های تهیه شده، گاز هیدروژن توسط هیدروژن ژنراتور تولید شده و به دورن محفظه بسته که حاوی قرص‌ها بوده دمیده می‌شود. محفظه توسط ازت مایع در دمای ۸۰ درجه کلون قرار دارد تا عملیات جذب هیدروژن صورت پذیرد. قرص‌های بارور شده در زمان‌های مختلفی در معرض گاز هیدروژن با فشار ۱ مگاپاسکال قرار گرفتند. آنالیز حرارتی DSC در محیط گاز آرگون برای بررسی ذخیره شدن هیدروژن در قرص‌ها بکار برده شد که نتایج آنالیز نشان می‌دهد در زمان ۲۰ دقیقه و فشار ۱ مگاپاسکال هیدروژن، قرص گرافن بارور شده با فلز سدیم قادر به جذب و ذخیره هیدروژن بوده است.

## تشکر و قدردانی

این پروژه در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام گرفته است و لازم می‌دانیم از زحمات اساتید محترم جناب آقای مهندس عزیزی و محمدرضا حسن‌زاده تشکر و قدردانی نماییم.

## مراجع

1. Orináčková, R. and A. Orináč, Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage. *Fuel*, 90, 2011, 3123–3140.
2. Imamura, H., et al., Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage. *Acta Materialia*, 51, 2003, 6407–6414.
3. Reda, M.R., The effect of organic additive in Mg/graphite composite as hydrogen storage materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 480, 2009, 238–240.
4. Bououdina, M., D. Grant, and G.Walker, Review on hydrogen absorbing materials—structure, microstructure, and thermodynamic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2006, 177 – 182.
5. Imamura, H., et al., Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium. *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332, 2002, 579–583.