



دانشکده علوم - گروه شیمی
پایان نامه کارشناسی ارشد
رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی سینتیکی و ترمودینامیکی جذب سطحی گاز هیدروژن بر روی ساختارهای کربنی و MOF ها

نگارش:

سیروس رستمی

اساتید راهنما:

دکتر علی نخعی پور - دکتر محمد ایزدیار

استاد مشاور:

دکتر علیرضا سلیمی

بهمن ماه ۱۳۹۶

چکیده

یکی از قسمت های مهم در یک جاذب صنعتی که مورد استفاده در فرایند ذخیره سازی هیدروژن است. در این پروژه به تاثیر دو پایه ی $g-C_3N_4$ و MOF_5 در فرایند ذخیره سازی هیدروژن پرداخته شده است. در ابتدا این پایه ها به صورت آزمایشگاهی تهیه شده و آزمون های $FT-IR$ ، XRD و BET از آن ها گرفته شده است. نتایج به دست آمده از طیف های $FT-IR$ و XRD نشان دهنده ی تهیه موفقیت آمیز این پایه ها است. سطح ویژه به دست آمده برای MOF_5 و $g-C_3N_4$ به ترتیب 517 و $27\text{ m}^2/\text{g}$ است. سپس توسط دستگاه جذب سطحی به روش حجم سنجی به انجام برخی از پارامتر های صنعتی از قبیل تکرارپذیری، واجذب، ذخیره سازی هیدروژن و غیره که توسط سازمان انرژی آمریکا معرفی شده است پرداخته ایم. نتایج واجذبی گاز هیدروژن در نمونه های $g-C_3N_4$ و $MOF_5(M_3)$ به ترتیب 5% و 18% برای اولین مرحله است اما ظرفیت واجذبی $g-C_3N_4$ در مراحل بعدی کاهش می یابد. نتایج نشان دهنده ی عدم پایداری $g-C_3N_4$ و MOF_5 خالص در فرایند واجذبی گاز هیدروژن است. همچنین ظرفیت ذخیره سازی گاز هیدروژن در MOF_5 و $g-C_3N_4$ به ترتیب 1.76 و 1.28 mmol/g است. این نشان می دهد که $MOF_5(M_3)$ توانایی بهتری نسبت به $g-C_3N_4$ برای ذخیره سازی گاز هیدروژن است ولی باید به این موضوع توجه داشت که MOF_5 پایداری خوب برای ذخیره سازی گاز هیدروژن با تغییرات دما ندارد.

کلیدواژه: جذب سطحی، گاز هیدروژن، چارچوب آلی-فلزی، کربن نیتريد گرافیت مانند

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۷	فصل اول: مقدمه‌ای بر جذب سطحی
۷	۱-۱- مقدمه
۸	۱-۲- علم سطح و انواع جذب سطحی
۱۰	۱-۳- عوامل اثرگذار در جذب سطحی
۱۲	۱-۴- همدمای لانگمویر
۱۳	۱-۵- همدمای فرنللیچ
۱۴	۱-۶- همدمای تمکین
۱۴	۱-۷- گرمای جذب سطحی
۱۵	۱-۸- برگشت پذیری
۱۵	۱-۹- ذخیره‌سازی
۱۵	۱-۱۰- تکرارپذیری واجذب
۱۶	۱-۱۱- ضریب چسبندگی
۱۸	فصل دوم: بررسی ساختاری جاذب‌های MOF_5 و $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۱۸	۲-۱- آشنایی با MOF ها و بررسی ساختاری MOF_5
۱۹	۲-۲- آشنایی با ترکیبات کربنی و بررسی ساختاری $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۲۳	فصل سوم: بررسی جذب سطحی گاز هیدروژن روی MOF_5
۲۳	۳-۱- مواد اولیه، روش تهیه و آزمایش
۲۵	۳-۲- مشخصه یابی MOF_5 ها
۲۶	۳-۳- طیف XRD
۲۸	۳-۴- طیف FT-IR
۲۹	۳-۵- آنالیز BET
۳۲	۳-۶- بررسی همدماهای لانگمویر، فرنللیچ و تمکین در MOF_5 ها
۳۴	۳-۷- بررسی میزان ذخیره‌سازی گاز هیدروژن روی MOF_5 ها
۳۷	۳-۸- بررسی گرمای جذب سطحی در $\text{MOF}_5(\text{M3})$
۳۸	فصل چهارم: بررسی جذب سطحی گاز هیدروژن روی ترکیبات کربنی
۳۸	۴-۱- مواد اولیه و روش تهیه
۳۹	۴-۲- مشخصه یابی $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۳۹	۴-۳- طیف XRD
۴۰	۴-۴- طیف FT-IR
۴۱	۴-۵- آنالیز BET

۴۲	۴-۶ بررسی همدماهای لانگمویر، فرندلیچ و تمکین در $g-C_3N_4$
۴۳	۴-۷ بررسی میزان ذخیره‌سازی گاز هیدروژن روی $g-C_3N_4$
۴۴	۴-۸ بررسی گرمای جذب سطحی در $g-C_3N_4$
۴۶	فصل پنجم: بررسی سینتیکی جذب گاز هیدروژن روی MOF_5 و $g-C_3N_4$
۴۶	۵-۱ بررسی برگشت‌پذیری و تکرارپذیری در MOF_5 و $g-C_3N_4$
۴۸	۵-۲ بررسی اثر دما در جذب گاز هیدروژن در MOF_5 و $g-C_3N_4$
۵۰	۵-۳ بررسی ضریب چسبندگی در MOF_5 و $g-C_3N_4$
۵۲	فصل ششم: جمع‌بندی و نتیجه‌گیری
۵۲	۶-۱ جمع‌بندی
۵۴	۶-۲ پیشنهادها
۵۵	منابع

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- بعضی از پارامترهای در نظر گرفته شده برای ذخیره سازی گاز هیدروژن	۸
جدول ۳-۱- نتایج آنالیز BET مربوط به نمونه های MOF_5	۲۹
جدول ۴-۱- برنامه زمانی مربوط به ساخت $\text{g-C}_3\text{N}_4$	۳۸
جدول ۵-۱- جدول داده های ضریب چسبندگی برای نمونه های MOF_5 و $\text{g-C}_3\text{N}_4$	۵۱

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۸	شکل ۲-۱- شمایی ساختار سه‌بعدی MOF_5
۲۲	شکل ۲-۲- شکل نانو لایه‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۲۴	شکل ۳-۱- شمایی از دستگاه جذب سطحی به روش حجم‌سنجی
۲۷	شکل ۳-۲- طیف XRD مربوط به نمونه‌های MOF_5
۲۸	شکل ۳-۳- طیف FT-IR مربوط به نمونه‌های MOF_5
۳۱	شکل ۳-۴- نمودار جذب-وا جذب گاز هیدروژن در نمونه‌های MOF_5
۳۲	شکل ۳-۵- نمودار توزیع حفرات در نمونه‌های MOF_5
۳۳	شکل ۳-۶- همدمای‌های فرندلیچ، تمکین و لانگمویر برای هر سه نمونه‌ی MOF_5
۳۵	شکل ۳-۷- نمودار ضریب نفوذ در (a) نمونه‌ی M_1 (b) نمونه‌ی M_2 (c) نمونه‌ی M_3
۳۶	شکل ۳-۸- میزان ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در ۳ نمونه MOF_5
۳۷	شکل ۳-۹- نمودار گرمای جذب در نمونه‌ی $\text{MOF}_5(\text{M}_3)$
۴۰	شکل ۴-۱- طیف XRD مربوط به نمونه‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۴۱	شکل ۴-۲- طیف FT-IR برای نمونه‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۴۲	شکل ۴-۳- نمودار جذب و وا جذب گاز نیتروژن در ۷۷ کلوین و نمودار توزیع حفرات برای نمونه‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۴۳	شکل ۴-۴- نمودارهای همدمای‌های لانگمویر، تمکین و فرندلیچ مربوط به نمونه‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۴۴	شکل ۴-۵- نمودار جذب گاز هیدروژن روی نمونه‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۴۵	شکل ۴-۶- نمودار تغییر گرمای جذب با میزان پوشش سطح در نمونه‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۴۷	شکل ۵-۱- نمودار تکرارپذیری نمونه‌ی $\text{MOF}_5(\text{M}_3)$
۴۸	شکل ۵-۲- نمودار تکرارپذیری نمونه‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$
۴۹	شکل ۵-۳- نمودار اثر دما بر جذب گاز هیدروژن روی نمونه‌های $\text{MOF}_5(\text{M}_3)$ و $\text{g-C}_3\text{N}_4$

۱-۱- مقدمه

با گسترش روزافزون جوامع شهری و پیشرفت صنایع و نیاز به تأمین انرژی‌های موردنیاز و از سوی دیگر کاهش ذخایر انرژی‌های فسیلی و معایب استفاده از این انرژی‌های تجدید ناپذیر، نیاز به معرفی و مطالعه بر روی سوخت‌های جایگزین مشاهده شده است و در دهه‌های گذشته، بر روی بسیاری از منابع انرژی مطالعه شده است که از جمله می‌توان به انرژی‌های خورشیدی، دریا، هسته‌ای، پیل‌های سوختی، بیو مواد و غیره اشاره کرد. تمام منابع انرژی‌های مذکور علاوه برداشتن مزایا، دارای معایب معینی نیز هستند که مانعی برای استفاده‌ی فراگیر این انرژی‌های نو، در زندگی روزمره شده است. از جمله: عدم تجدید پذیری، فراوانی طبیعی و جغرافیایی، امنیت در به‌کارگیری، آلاینده‌گی و ملاحظات زیست‌محیطی، نحوه‌ی نگه داری و غیره. پیل‌های سوختی بر پایه‌ی هیدروژن، به علت نداشتن بسیاری از معایب فوق از جمله: آلودگی زیست‌محیطی و فراوانی در طبیعت به‌عنوان یکی از جایگزین‌های اصلی سوخت‌های فسیلی و تأمین‌کننده‌ی انرژی موردنیاز آیندگان به‌ویژه در قسمت حمل‌ونقل قلمداد می‌شوند. ولی هیدروژن هم به علت دارا بودن معایبی از جمله: فراریت بالا، نحوه‌ی نگه‌داری، عدم وجود روش مناسب برای تولید، خاصیت انفجار بالا و غیره هنوز به‌طور فراگیر به‌عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی قرار نگرفته است. به همین دلیل محققان، مشتاق به پیدا کردن روش‌های جدید برای تولید [1-7] و نگه‌داری [8-12] گاز هیدروژن هستند. بدین منظور، تمایل جذب سطحی گازها بر روی مواد شیمیایی از جمله مواد کربنی، یکی از راه‌حل‌ها، برای نائل آمدن به این هدف، موردتوجه دانشمندان قرار گرفته است. تاکنون محققان بر روی مواد بسیاری که دارای پتانسیل بالا برای جذب سطحی گاز هیدروژن هستند مطالعه کرده‌اند از جمله: ترکیبات کربنی [13-15]، ترکیبات گرافن [16-19]، کربن نانو تیوب [20-23]، مواد آلی‌فلزی [24-27]، زئولیت‌ها [28] و غیره. در این میان سازمان انرژی آمریکا^۱

¹ United States Department Of Energy (USDOE)

با هدف‌گذاری و مشخص کردن پارامترهای متفاوت برای کاربرد صنعتی گاز هیدروژن، به‌ویژه در صنعت خودروهای سبک به‌عنوان یک پیشگام شناخته می‌شود [29-31]. بعضی از پارامترهای موردنظر این سازمان به‌صورت کلی در (جدول ۱-۱) آورده شده است.

جدول ۱-۱ بعضی از پارامترهای در نظر گرفته‌شده برای ذخیره‌سازی گاز هیدروژن

پارامترهای ذخیره‌سازی	مقدار
زمان سوخت‌گیری	۳-۵ دقیقه
هزینه	۴ دلار به ازای هر کیلوگرم
ظرفیت جاذب	۵ کیلو
حداقل / حداکثر فشار	۵-۱۲ بار
طول عمر	۱۵۰۰ مرحله
کیفیت سوخت	۹۹,۹۷ درصد
دمای کاربردی	۴۰- تا ۸۰+ درجه سانتی گراد
استانداردهای ایمنی	www.energy.gov

۲-۱- علم سطح و انواع جذب سطحی

علم سطح، به بررسی واکنش‌های مواد در سطوح می‌پردازد. این پدیده به علت متفاوت بودن رفتار اتم‌ها در سطوح آن‌ها ایجاد می‌شود و باعث ایجاد برهمکنش‌ها و رفتارهایی می‌شود که از نظر شیمیایی حائز اهمیت است. این پدیده باعث شکل‌گیری رشته‌هایی از قبیل کاتالیزور و همچنین عامل اصلی واکنش‌های مخربی نظیر زنگ زدن و خوردگی فلزات است. به فرایند اتصال ذرات به سطح، جذب سطحی می‌گویند، جاذب ماده‌ای است که فرایند جذب بر روی سطح آن انجام می‌شود و جذب‌شونده یا سوبسترا ماده‌ای است که روی سطح جاذب می‌نشیند. کاربردهای بسیاری در شیمی وجود دارند که وابستگی فراوانی به این رفتار مولکول‌ها

در مواجهه با اتم‌های سطح دارند. از جمله: تهیه‌ی کاتالیزورها برای افزایش سرعت بسیاری از واکنش‌های صنعتی، حفظ و ذخیره‌سازی سوخت و بسیاری از کاربردهای دیگر.

برهمکنش‌های جذب سطحی به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند. در جذب فیزیکی به علت وجود نیروهای واندروالسی سوبسترا بر روی جاذب جذب می‌شود. این نیروها کوتاه برد بوده و انتالپی جذب آن‌ها بسیار کم است و این میزان به کمتر از 40 kJ/mol می‌رسد. به علت کم بودن گرمای جذب، این مواد می‌تواند با حرکت ارتعاشی شدید یا انرژی جنبشی حاصله در دمای محیط تأمین شوند و جذب‌شونده، از سد انرژی پتانسیل ناشی از اتم‌های سطح می‌تواند بگریزد. همچنین به علت این‌که این گرمای جذب برای شکستن پیوند میان اتم‌های جذب‌شونده کم است در نتیجه سوبسترا، بدون تغییر ماهیت خود بر روی سطح، جذب می‌شود و این جذب سطحی می‌تواند تک لایه یا چندلایه باشد. جذب شیمیایی از نوع نیروهای بلند برد و گرمای جذب آن بیشتر از 200 kJ/mol است و به علت اینکه این انرژی جذب بالا است، می‌تواند باعث شکستن پیوندهای داخلی مولکول جذب‌شونده شده و هویت آن را تغییر دهند. همچنین جذب‌شونده، پیوند شیمیایی با سطوح برقرار می‌کند. جذب شیمیایی یک فرایند ویژه بوده و به صورت تک لایه است.

گرمای جذب با میزان پوشش سطح در رابطه مستقیم است؛ زیرا مولکول‌های جذب‌شونده که مکان‌های فعال روی سطح جاذب را اشغال می‌کنند، باعث القای نیروی دافعه به سایر جذب‌شونده‌ها می‌شوند و با افزایش سطح پوشش، گرمای جذب افزایش (مثبت‌تر) می‌شود. واکنش جذب سطحی دارای انرژی گیبس منفی ($\Delta G < 0$) است و با توجه به این نکته که جذب سطحی باعث کاهش آنتروپی ($\Delta S < 0$) می‌شود پس در نتیجه گرمای جذب اغلب منفی و واکنش جذب سطحی، گرمازا است ($\Delta H < 0$).

۳-۱- عوامل اثرگذار در جذب سطحی

یکی از کاربردهای مهم جذب گاز هیدروژن در صنعت، حفظ و ذخیره‌سازی گاز هیدروژن، برای سامانه‌ی سوخت‌رسانی خودروهای سبک و سیستم حمل‌ونقل است که بسیاری از مقالات به این موضوع اشاره دارند [32]. محققان به‌طور فزاینده در کشورهای صنعتی روی این موضوع تحقیق می‌کنند، ولی برای به دست آوردن بهترین جاذب که توانایی ذخیره‌سازی و بهینه‌ترین سینتیک برای واجدگی گاز هیدروژن را داشته باشد، باید رفتار و عوامل تأثیرگذار بر جذب یک سوبسترا را، موردبررسی قرار دهیم. بر اساس مقالات، عوامل بسیاری در جذب سطحی مواد (گاز هیدروژن) می‌تواند اثرگذار باشد که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به دما، غلظت (فشار)، نوع جاذب‌شونده، سطح ویژه^۱، شکل حفرات^۲، نوع و اندازه‌ی حفرات، اثر مکان‌های فعال سطح، اثر اصلاح‌کننده‌ها^۳، اثر فاصله‌ی لایه‌ها، اثر گونه‌های یونی سطح و اثر اتم‌های سطح اشاره داشت. دما یکی از مهم‌ترین عوامل در جذب گاز هیدروژن روی جاذب‌ها است. مولکول‌های جاذب‌شونده که در مجاورت سطوح جاذب قرار می‌گیرند، همواره نیروی واندروالسی را از سطح جاذب احساس می‌کنند. جاذب‌شونده‌ها که انرژی جنبشی (انتقالی) دارند با برخورد به سطح، انرژی خود را ازدست‌داده و این پدیده باعث جذب سوبسترا روی سطح می‌شود. افزایش دما، باعث افزایش انرژی جنبشی جاذب‌شونده می‌شود و این پدیده باعث گریز سوبسترا از این سد انرژی پتانسیل واردشده به سوبسترا از سطح می‌شود به همین دلیل با افزایش دما، پدیده‌ی جذب سطحی کاهش خواهد یافت [33,34]. اثر غلظت که در جذب‌شونده‌ی گازی به‌صورت فشار گاز نمود پیدا می‌کند و بر اساس نظریه‌ی جنبشی مولکول‌ها، با افزایش فشار، تعداد برخورد به سطح جاذب افزایش می‌یابد. در نتیجه تعداد برخوردهای مؤثر افزایش و باعث افزایش جذب سطحی می‌شود. سطح ویژه هم یکی از مهم‌ترین عوامل، برای سنتز جاذب‌ها است و محققان همواره به دنبال سنتز مواد که دارای بیشترین سطح ویژه‌اند، هستند. برخورد سوبسترا به سطح باعث جذب بر روی مکان‌های فعال می‌شود و هر چه سطح ویژه بیشتری در دسترس

¹ specific surface area² pore shape³ dopant

باشد، بدین معنا است که جذب‌شونده‌ی بیشتری، توانایی جذب روی جاذب را خواهد داشت [35,36]. بعضی از مقالات به اثر شکل حفرات روی جذب اشاره دارند و این موضوع را بیان می‌کنند که شکل‌های متفاوت حفرات (صفحه‌ای، کروی، استوانه‌ای و غیره) در دما و فشارهای متفاوت توانایی جذب متفاوتی را از خود نشان می‌دهند و این رفتار با فشار و دماهای مختلف رفتاری متفاوت دارند [37]. عامل مهم دیگر در جذب گاز هیدروژن روی جاذب‌ها اثر نوع و اندازه‌ی حفرات است. بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک حفرات به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. ۱) میکرو حفرات که دارای قطری کمتر از ۲ نانومتر هستند. ۲) مزوحفرات که دارای قطری بین ۲-۵۰ نانومتر هستند. ۳) ماکرو حفرات که دارای قطری بیش از ۵۰ نانومتر هستند. بر اساس بسیاری از مقالات گاز هیدروژن تمایل فراوانی برای جذب بر روی میکرو حفرات را دارد [38] پس برای طراحی بهترین جاذب برای جذب گاز هیدروژن باید جاذبی سنتز شوند که دارای بیشترین حجم میکرو حفرات باشد. همچنین با توجه به این نکته که در جاذب‌های متفاوت، مولکول‌های گاز هیدروژن تمایل به جذب در مکان‌های خاصی را دارند و عواملی مثل مزاحمت‌های فضایی، برآمدگی و فرورفتگی می‌تواند بر روی جذب اثرگذار باشد [39,40]. یکی از مهم‌ترین و تأثیرگذارترین عوامل برای ساخت یک جاذب صنعتی، استفاده از اصلاح‌کننده‌ها است. به علت این‌که فلزات (مخصوصاً " فلزات واسطه) تمایل بسیار بالایی برای جذب گاز هیدروژن بر روی سطح خود را دارند از آن‌ها به‌عنوان اصلاح‌کننده در اندازه‌های نانو، روی سطح یک جاذب استفاده می‌کنند. علاوه بر این‌که باعث افزایش سطح ویژه جاذب می‌شوند، به علت تمایل فراوان برای جذب هیدروژن میزان حفظ و ذخیره‌سازی گاز هیدروژن روی سطح جاذب را افزایش خواهند داد [21]. باید به این نکته توجه کرد که فلزات رفتاری دوگانه دارند یعنی تأثیر مخرب (مثل ایجاد جاذب شیمیایی که در فرایند تولید جاذب صنعتی، مضر محسوب می‌شود) یا رفتاری سازنده (افزایش میزان ذخیره‌سازی و بهبود سینتیک جاذب) دارند [41,42] و این عوامل باید به‌صورت مجزا در طراحی و ساخت یک جاذب صنعتی محاسبه شوند. همچنین در موادی مثل گرافن یا گرافیتیک-کربن نیتريد^۱ که به‌صورت لایه‌ای هستند، فاصله‌ی لایه‌ها در میزان جذب، اثرگذار است که در بعضی مقالات حدود ۱-۲ نانومتر یادشده است،

¹ graphitic –carbon nitride (g-C₃N₄)

جذب‌شونده بهترین توانایی برای جذب گاز هیدروژن را دارد [43]. یک عامل دیگر در جذب سطحی، وجود گروه‌های عاملی یونی به‌عنوان مثال فعال کردن سطح به‌وسیله‌ی تماس جاذب با اسید و باز است. این تماس و فعال‌سازی جاذب، باعث یونی کردن سطح و ایجاد یک‌بار الکتریکی می‌شود و تمایل جاذب برای جذب سوبسترا با بار مخالف افزایش می‌یابد [44]. آخرین مورد تحقیق بر اساس مقالات نوع اتم‌های سطح است. تحقیقات انجام‌شده بر روی ترکیبات کربنی نشان می‌دهد اگر قسمتی از اتم‌های سطح آن با اتم‌های Si، S، P، N و B تعویض شود باعث افزایش چشمگیر جذب خواهد شد که در بسیاری از مقالات به این موضوع اشاره شده است [45,46]. باید به این نکته توجه کرد که سنتز این‌گونه ساختارها کاری پیچیده است.

۴-۱- همدمای لانگمویر

همدمای لانگمویر به‌عنوان ساده‌ترین و عمومی‌ترین همدمای است که بر اساس چند اصل ساده بنا شده است. ازجمله‌ی آن‌ها می‌توان به یکنواخت بودن انرژی پتانسیل در تمام نقاط سطح و همچنین ایجاد جذب سطحی تک لایه روی سطح جاذب اشاره کرد. ولی امروزه بسیاری از اصول اولیه لانگمویر رد شده است و اثبات شده است که سطح دارای مکان‌های فعال متفاوت است و در نتیجه دارای انرژی پتانسیل متفاوت برای جذب سطحی جذب‌شونده است. این همدمای همچنان کاربردی است زیرا در این دما، مولکول‌های جذب‌شونده انرژی لازم برای فرار از سد انرژی پتانسیل ناشی از برهمکنش‌های واندروالسی سطح را ندارند. پس جذب‌های سطحی ضعیف و احتمال جذب تک لایه وجود دارد. معادله‌ی (۱-۱) ارتباط پوشش سطح و فشار تعادلی را نشان می‌دهد که با توجه به این که پوشش سطح برابر با میلی مول‌های جذب‌شده در هر فشار بر میلی مول‌های جذب‌شده‌ی تک لایه است، می‌توان با تغییر معادله، آن را به شکل یک معادله‌ی خطی (۱-۲) نمایش داد.

$$\theta = \left(\frac{bP}{1+bP} \right) \quad 1-1$$

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{bq_m} + \frac{P}{q_m} \quad ۱-۲$$

در معادله‌های بالا، θ سطح پوشش است که میزان ماده جذب‌شده بر کل میزان سوبسترا جذب‌شده روی سطح در شرایط مشخص است که متغیری بدون بعد است. P فشار تعادلی است که توسط داده‌های تجربی به‌دست‌آمده از دستگاه جذب سطحی به دست می‌آید. b ثابت تجربی است که به‌عنوان ثابت لانگمویر شناخته می‌شود. q میزان جذب‌شونده در فشار P و q_m میزان جذب‌شونده جذب‌شده به‌صورت تک لایه است.

۱-۵- همدمای فرن‌دلیچ

اساس این همدمای فرن‌دلیچ بر این اصل استوار است که در هر لایه از سطح که جذب اتفاق می‌افتد باعث ایجاد دافعه روی لایه‌ی جذب‌شونده‌ی بالایی می‌شود و این پدیده باعث کاهش آنتالپی جذب سطحی می‌شود که در نهایت آنتالپی جذب صفر خواهد شد. معادله‌ی غیرخطی همدمای فرن‌دلیچ به‌صورت زیر است.

$$\theta = Ke^{1/n} \quad ۱-۳$$

با یک تصحیح ساده، شکل غیرخطی فرن‌دلیچ، به معادله‌ی (۱-۴) خواهیم رسید که K و $1/n$ ثابت‌های تجربی فرن‌دلیچ هستند. هر چه میزان K بیشتر باشد، میزان جذب بیشتر است. درحالی‌که ضریب $1/n$ به‌شدت جذب سطحی وابسته است، یعنی هر چه $1/n$ بزرگ‌تر باشد، جذب شدیدتر است. متغیر θ همانند معادله‌ی لانگمویر، پوشش سطح است و P فشار تعادلی است.

$$\ln \theta = \ln K + \frac{1}{n} \ln P \quad ۱-۴$$

۱-۶- همدمای تمکین

همدمای لانگمویر قادر به توضیح بعضی نقص‌ها نیست. از جمله این پدیده که با افزایش سطح پوشش، آنتالپی جذب کاهش می‌یابد. اساس این همدمای آن است که جایگاه‌های فعال متفاوت دارای آنتالپی جذب متفاوتی هستند. معادله‌ی خطی همدمای تمکین به صورت معادله‌ی (۱-۵) است.

$$\theta = C_1 \ln C_2 + C_1 \ln P \quad 1-5$$

مقادیر C_1 و C_2 مقادیر تجربی و ثابت‌های تمکین هستند که توسط به دست آوردن عرض از مبدأ و شیب خط به دست می‌آیند P فشار تعادلی و θ کسر پوشش سطح هستند. همدمای لانگمویر، فرنلچ و تمکین، همدمای تجربی هستند و برای بررسی آن‌ها معرفی شرایط انجام آزمایش از قبیل دما و فشار الزامی است.

۱-۷- گرمای جذب سطحی

یک پارامتر ترمودینامیکی مهم برای تعیین شدت جذب بر روی سطح یک جاذب، بررسی میزان گرمای جذب است که به صورت تجربی با رسم نمودار $\ln P$ بر حسب $1/T$ و به دست آوردن شیب خط آن، می‌توان به دست آورد. در استفاده از معادله‌ی (۱-۶) که شکلی از معادله‌ی کلازیوس-کلاپیرون است، باید محاسبه گرمای جذب در پوشش سطح برابر انجام پذیرد. معادله‌ی (۱-۶) معادله به دست آمده برای گرمای جذب است.

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = \frac{\Delta H}{R} \quad 1-6$$

متغیرهای P و T فشار تعادلی و دما می باشند و R ثابت گازها است. ΔH گرمای جذب است.

۸-۱- برگشت پذیری^۲

یکی از پارامترهای مهم تهیه‌ی جاذب میزان برگشت پذیری گاز جذب شده در شرایط موردنظر است. هر چه واجدبی بیشتر باشد به معنی این است که جاذب دارای مزیت بیشتری از نظر سینتیکی است و همچنین نشان می‌دهد که جذب شونده به صورت کاربردی و فیزیکی، جذب سطحی شده است که مساعدترین نوع جذب برای کاربردهای صنعتی است. میزان واجدبی برای یک ماده، باید در دمای معینی گزارش شود و بر اساس پیش‌بینی‌های سازمان انرژی آمریکا، برای اولین واجدب بایستی حداقل ۹۰٪ و در انتهای دوره‌ی کارایی جاذب حداقل ۶۰٪ باشد [47].

۹-۱- ذخیره سازی^۳

میزان ذخیره سازی گاز هیدروژن بر اساس پیش‌بینی‌های بخش انرژی آمریکا تا سال ۲۰۲۰ حدود ۷/۵ wt٪ برای یک جاذب است که با به روز رسانی این میزان در هر دوره‌ی ۵ ساله، این میزان تغییر می‌یابد. به طور متداول، میزان ذخیره سازی به صورت درصد اتم هیدروژن به ازای گرم یا میلی مول‌های هیدروژن بر گرم گزارش می‌شود و یکی از اهداف ذخیره سازی گاز هیدروژن، جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی در خودروهای هیبریدی و سیستم حمل و نقل است [32].

۱۰-۱- تکرار پذیری واجدب^۴

یک جاذب به منظور داشتن صرفه اقتصادی بالا و برای به کارگیری در بخش صنعت، بایستی بتوان از آن بارها استفاده کرد. هر چه میزان تکرار پذیری بالاتر باشد به این معنی است که با جذب و واجدب مکرر جاذب، ظرفیت کلی آن به صورت چشمگیر تغییر

¹ Kelvin

² reversibility

³ storage

⁴ recycle life

نخواهد کرد. این میزان با توجه پیش‌بینی بخش انرژی آمریکا، حداقل حدود ۱۵۰۰ مرتبه برای یک جاذب صنعتی، برای نگهداری گاز هیدروژن مصرفی در سامانه‌ی خودروهای هیبریدی است [47].

۱۱-۱- ضریب چسبندگی^۱

کسری از برخوردها به سطح جاذب که به‌طور چشمگیری احتمال بیش‌تری برای جذب به سطح را دارند را ضریب چسبندگی می‌گویند و با نماد S^* نمایش داده می‌شود و از معادله‌ی (۱-۷) است.

$$S^* = \frac{S_\theta}{S_0} \quad ۱-۷$$

متغیر S_θ میزان احتمال پیوستگی در کسر پوشش θ است و متغیر S_0 احتمال پیوستگی در کسر پوشش صفر است. مقدار ضریب چسبندگی برای جاذب‌ها و سوپستراهای مختلف به‌طور گسترده متفاوت است. به‌عنوان مثال، برای جذب مولکول نیتروژن روی رنیم ۰/۰۱ است که نشان می‌دهد، از هر ۱۰۰ برخورد یکی منجر به جذب سطحی می‌شود. ضریب چسبندگی با سطح پوشش رابط عکس دارد یعنی افزایش پوشش سطح، باعث کاهش احتمال پیوستن سوپسترا به سطح می‌شود. همچنین مولکول‌هایی که دارای انرژی کافی باشند به سطح می‌چسبند و عامل انرژی هم در ضریب چسبندگی تأثیرگذار است. مقدار S با توجه با معادله‌ی (۱-۷) و اضافه کردن عامل انرژی و پوشش سطح، به‌صورت معادله‌ی (۱-۸) به دست می‌آید. همچنین مقدار S_0 با توجه به بسیاری از مقالات بین ۰/۰۱ تا ۰/۱۶ است [48-50]. حال با توجه به این معادله می‌توان مقدار S_θ را از معادله‌ی (۱-۸) به دست آورد.

$$S_\theta = S_0(1 - \theta)e^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad ۱-۸$$

¹ sticking coefficient

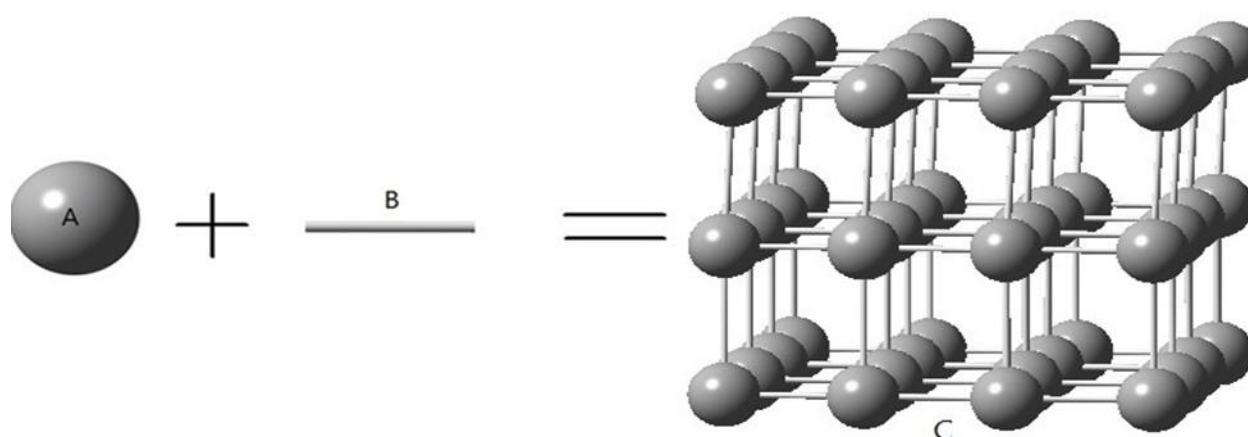
متغیر S_θ در معادله‌ی (۱-۸) معرف احتمال پیوستگی در پوشش سطح θ است و S_0 احتمال پیوستگی در صفر است. ΔH انتالپی جذب که توسط دستگاه جذب سطحی به صورت تجربی محاسبه شده است. متغیر θ میزان پوشش سطح است.

حال با به دست آوردن مقدار احتمال پیوستگی در پوشش سطح θ می‌توان طبق معادله‌ی (۱-۷) میزان ضریب چسبندگی را محاسبه کرد. احتمال چسبندگی در سطح پوشش θ همیشه از احتمال چسبندگی در سطح پوشش صفر کمتر است زیرا هر میزان که پوشش سطح افزایش یابد، باعث کاهش مکان‌های فعال سطح و مثبت‌تر شدن گرمای جذب می‌شود. پس با توجه به معادله‌ی (۱-۸) میزان احتمال پیوستگی با افزایش پوشش سطح θ کاهش می‌یابد. اگر پوشش سطح صفر باشد مقدار احتمال پیوستگی در پوشش سطح θ با احتمال پیوستگی در پوشش صفر برابر می‌شود و یعنی:

$$\begin{aligned}\theta = 0 &\rightarrow S = S_0 \\ \theta = 1 &\rightarrow S = 0\end{aligned}$$

۲-۱-آشنایی با MOF ها و بررسی ساختاری MOF_5

در دهه‌ی گذشته محققان با ساختارهای آلی- فلزی جدیدی روبه‌رو شده‌اند که بسیار متخلخل هستند و در بعضی از مقالات اشاره به برخی ساختارهای آن‌ها اشاره شده است که حدود ۹۰٪ فضای داخلی آن‌ها، فضای خالی است و این فضای داخلی یک پتانسیل بالا برای جذب سوپسترا از جمله گاز هیدروژن فراهم می‌کند [۵۱]. این مواد یک ساختار با شبکه گسترده هستند که توسط اتصال یون فلز مرکزی و پلهایی از لیگاندهای آلی تشکیل می‌شوند [۵۲]. این مواد به علت ایجاد یک شبکه سه‌بعدی و با تولید سطح ویژه داخلی بالا، امکان به دام انداختن گاز هیدروژن را در این ساختار سه‌بعدی خود را فراهم می‌کنند و پیش‌بینی‌ها حاکی از جذب بسیار بالا در این دسته از مواد است ولی باید به این نکته توجه کرد که این نوع پایه‌ها، از مواد اولیه گران‌قیمت تهیه می‌شوند و برای کاربرد صنعتی قیمت تمام‌شده مواد اولیه باید کاهش یابد. شکل (۲-۱) شمایی از ساختار $\text{MOF}(\text{Zn}_5)$ است که A به‌عنوان اتم‌های فلزی قرار گرفته در ساختار سه‌بعدی $\text{MOF}(\text{C})$ است و B به‌عنوان گروه‌های آلی است که به‌عنوان اتصال دهنده یا پل عمل کرده و فلزات را به یکدیگر پیوند می‌دهند و یک ساختار سه‌بعدی متخلخل ایجاد می‌کند.

شکل ۲-۱- شمایی ساختار سه‌بعدی MOF_5 ¹ Metal Organic Frameworks

وجود چند پارامتر باعث شده است که MOF₅ دارای شرایط مناسب برای جذب سطحی در نظر گرفته شود. همان‌طور که در شکل (۱-۲) دیده می‌شود حضور فلزات واسطه، باعث افزایش میزان جذب سطحی سوبسترا می‌شوند که در بسیاری از مقالات به این موضوع اشاره شده است و حضور روی در ساختار این ماده‌ی آلی – فلزی چنین رفتاری را نشان می‌دهد. همچنین همان‌طور که بیان شد وجود ساختار سه‌بعدی و حفرات تونل مانند (در صورت اینکه دارای اندازه مناسب باشند و حلال موجود در آن‌ها کاملاً تخلیه‌شده باشد) باعث جذب و حتی به دام افتادن سوبسترا (گاز هیدروژن) می‌شوند. لو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ به بررسی و مقایسه‌ی جذب گاز هیدروژن و متان بر روی مواد خلل و فرج دار پرداخته‌اند. مقایسه جذب بین MOF₅ با سطح ویژه $3534 \text{ m}^2/\text{g}$ با کربن فعال صنعتی AX-21 با سطح ویژه $2800 \text{ m}^2/\text{g}$ در دمای ۷۷ کلوین حدود ۵٪ گزارش شده است [۵۳]. مارکو-لوزا^۲ و همکارانش با بررسی MOF₅ و ترکیبات کربن فعال بر روی جذب گازهای متان، هیدروژن و کربن دی‌اکسید دریافتند که در دمای ۷۷ کلوین و فشار کمتر از ۱ بار MOF₅ نسبت به کربن فعال جذب بالاتری دارد درحالی‌که در فشار بالا و دمای ۲۷۷ کلوین MOF₅ و کربن فعال دارای جذب برابری هستند. نتایج نشان می‌دهد که در فشار کمتر از ۱ بار و دمای ۷۷ کلوین حضور میکرو حفرات باریک^۳ عامل اصلی جذب گاز هیدروژن هستند ولی در دما و فشار بالا علاوه بر نوع حفرات، سطح ویژه عامل اصلی در جذب گاز هیدروژن است [۵۴].

۲-۲-آشنایی با ترکیبات کربنی و بررسی ساختاری g-C₃N₄

ترکیبات کربنی با توجه به ساختار و شکل آن‌ها به سه دسته‌ی عمده تقسیم‌بندی می‌شوند و در مقالات مختلف بررسی و اثر روش تهیه، اصلاح فلزات و غیره به روی این مواد پرداخته‌اند و همچنین علاوه بر تعیین روش‌های مختلف تهیه، جذب گاز

¹ Liu

² Marco-Loza

³ narrow micropores

هیدروژن بر روی آن‌ها بررسی شده است [۵۸-۵۵] که در مجموع نتایج قابل توجهی مشاهده شده است. ترکیبات کربنی به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند. ۱) نانولوله‌های کربنی و مشتقات آن‌ها که ساختاری استوانه‌ای، کروی یا کپسول مانند دارند. ۲) ترکیبات گرافن و مشتقات آن‌ها که ساختاری دوبعدی و به صورت لایه‌ای دارند. ۳) ترکیبات کربن فعال که عموماً منشاء گیاهی داشته و به صورت آمورف هستند ولی از روش‌های آزمایشگاهی قابل ساخت بوده و بلور آن‌ها هم تهیه شده است. در بعضی مقالات مشاهده شده که ترکیباتی وجود دارند که ترکیبی از ۳ دسته بالا هستند ولی تعداد آن‌ها محدود است. همچنین مشاهده می‌شود تمام این دسته از مواد کربنی به عنوان پایه^۱ هستند و این مواد به تنهایی در دمای محیط جذب بالایی نداشته پس توسط فلزات به ویژه فلزات واسطه اصلاح می‌شوند. فلزات واسطه علاوه بر این که به علت داشتن تمایل جذب گاز هیدروژن، روی سطح خود اگر در اندازه نانو باشند باعث افزایش سطح ویژه می‌شوند و در مجموع جذب گاز هیدروژن افزایش می‌یابد.

موادی که در ساختار آن‌ها کربن جزء سازنده‌ی اصلی است به علت جرم حجمی پایین و تمایل بالای اتم‌های کربن برای جذب گاز هیدروژن، به عنوان یک نامزد برای جاذب‌های صنعتی قلمداد می‌شوند. g-C₃N₄ یک نانو لایه است که در ساختار لایه‌ای خود، پیوندهای کربن - نیتروژن به جای کربن - کربن، در ترکیبات مشابه دارد. محققان در مقالات بسیاری اشاره به این موضوع دارند که حضور موادی از قبیل نیتروژن، گوگرد، فسفر و بور در ساختار اصلی یک جاذب باعث افزایش چشمگیر ۵۰٪ تا چند برابر جذب سطحی گاز هیدروژن بر روی جاذب می‌شود [۴۵، ۵۹]. به همین دلیل، تمایل به استفاده و تهیه چنین ساختارهایی توسط دانشمندان به جدیت مورد مطالعه قرار گرفته است و روش‌های مفیدی برای ساخت این دسته از مواد به دست آمده است. به علت ویژگی سطحی و ساختاری خاص g-C₃N₄، فرایندهای بسیاری مثل جذب گاز هیدروژن [۶۰] و سولفید زدایی نفت [۶۱] و موضوعات زیستی [۶۲] روی این ماده انجام شده است. همچنین g-C₃N₄ به علت داشتن حفرات خاص در ساختار خود به وسیله‌ی اصلاح فلزات، علاوه بر این که جذب افزایش می‌یابد، به علت قرارگیری اتم‌های فلزی در این حفرات، باعث جلوگیری از ایجاد تراکم در اتم‌های اصلاح کننده

¹ support