



سنتز و شناسایی نانوچندسازه $ZnO/CeO_2/SiO_2$ به روش سل-ژل برای ذخیره سازی الکتروشیمیایی هیدروژن

امیرحسین ریحانی | مهدی موسوی کمزانی*

گروه نانوشیمی، دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده: در این مطالعه، نانوساختارهای SiO_2 ، CeO_2/SiO_2 ، ZnO/SiO_2 و $ZnO/CeO_2/SiO_2$ با روش سل-ژل به دو شکل با استفاده از پیش‌ماده‌های تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، سریم نیترات و روی نیترات سنتز شدند. در روش اول، نمک‌ها پس از افزودن TEOS و در روش دوم پیش از افزودن TEOS افزوده شدند. با تفاوت در ترتیب افزودن مواد، پراکندگی مواد در کامپوزیت‌ها و اندازه‌ی ذرات تغییر محسوس داشتند. بهترین شرایط از نظر ترکیب مواد و اندازه‌ی ذرات برای نانوکامپوزیت $ZnO/CeO_2/SiO_2$ سنتز شده به روش دوم بود. آنالیزهای EDS، XRD، FT-IR، FESEM و BET برای نمونه‌ها جهت صحت تشکیل نانوساختار مورد انتظار انجام شد. در نهایت، نانوکامپوزیت $ZnO/CeO_2/SiO_2$ سنتز شده به روش دوم برای تعیین ظرفیت ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. با روش کروئوپتانسیومتری ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن آن $708/75 \text{ mAh/g}$ به ثبت رسید که نسبت به ظرفیت‌های گزارش شده مقدار قابل توجهی است. مقایسه‌ی این عدد با میزان ظرفیت ذخیره‌سازی نانوساختارهای سیلیکا و سریا نیز نشان دهنده‌ی تأثیر سازنده‌ی این مواد بر روی هم است. مطابق با نتایج، روش دوم سنتز روشی مناسب‌تر برای ساخت این نانومواد جهت ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن است.

واژگان کلیدی: نانوساختار، سل-ژل، روی/سریا/سیلیکا، ذخیره‌سازی هیدروژن، کروئوپتانسیومتری

*m.mousavi@semnan.ac.ir

۱- مقدمه

به صورت مایع، باید در دمای زیر ۲۰ درجه سانتیگراد حفظ شود. عیب ذخیره هیدروژن به صورت مایع، هزینه بالای آن است. در حالت گازی، گاز هیدروژن فشرده در یک ظرف تحت فشار ذخیره می‌شود که در واقع نیاز به مقداری انرژی دارد. اما ذخیره و انتقال هیدروژن در حالت گازی و مایع می‌تواند دشوار و خطرناک باشد [۵-۸]. پژوهشگران گزارش کرده‌اند که در حالت جامد، ذخیره هیدروژن برای حمل و نقل ایمن است. یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها برای ذخیره هیدروژن حالت جامد، ذخیره الکتروشیمیایی هیدروژن است. در این روش هیدروژن اتمی با تجزیه

در عصر حاضر تقاضا برای سوخت‌های فسیلی با سرعت نگران‌کننده‌ای در حال افزایش است و لازم است برای نیازهای انرژی از منابع تجدیدپذیر استفاده شود. گزارش شده است که هیدروژن به عنوان سوخت آینده در نظر گرفته می‌شود زیرا می‌تواند سه برابر بیشتر از سوخت معمولی انرژی ذخیره کند [۱-۴]. بررسی‌های انجام شده نشان داده‌اند که هیدروژن می‌تواند در حالت‌های مایع، گاز و جامد ذخیره شود [۵]. هیدروژن

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۰۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۴/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۱۳

الکتروشیمیایی یک ماده آبی بر مواد ذخیره کننده هیدروژن جذب می شود [۸]. کاربردهای روش الکتروشیمیایی به دلیل در دسترس بودن، برگشت پذیری و دقت بسیار زیاد است [۹]. در رابطه با ذخیره سازی حالت جامد مواد مختلفی مانند مواد بر پایه ی کربن، هیدریدهای فلزی، چارچوب آلی- فلزی، ساختارهای نانو، نانوجندسازها و... مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۴-۱۰]. اگرچه مواد مختلفی پیش تر برای ذخیره سازی الکتروشیمیایی هیدروژن آزمایش شده است اما تدابیر لازم و جامعی برای پیگیری و انتخاب ترکیب مناسب مواد وجود ندارد. بنابراین، پژوهش در این زمینه از اهمیت زیادی برخوردار است و یکی از اهداف اصلی محققین خواهد بود. در میان نانومواد بررسی شده، نانومواد اکسیدهای فلزی و مخصوصاً اکسیدهای فلزی چندگانه پتانسیل بالایی برای ذخیره سازی هیدروژن از خود نشان داده اند. از آن جا که جنس، ریخت شناسی و ساختار (میزان تخلخل و مساحت سطح و...) نانومواد، در میزان ذخیره سازی هیدروژن بسیار مؤثر هستند، در تحقیقات مختلفی این پارامترها مورد بررسی قرار گرفتند [۲۰-۱۵]. نانوماده سریا به تنهایی ظرفیت بالایی از خود نشان داده است. سریم بدلیل خواص فیزیکی منحصر به فرد، کاربردهای گسترده ای در صنایع مختلف دارد. نانومواد سریا نیز به تنهایی، با کمک اکسایش و کاهش خود یون سریم می تواند در فرایندهای شارژ و دشارژ شرکت و هیدروژن را ذخیره کند [۱۵]. با توجه به بررسی های انجام شده، افزودن سیلیکا در گزارش هایی باعث افزایش میزان ذخیره سازی شده است [۲۱ و ۲۲]. این افزایش می تواند به دلیل ساختار متخلخل و افزایش حجم و سطح تخلخل که به کمک این ماده ایجاد می شود باشد. چندسازه های دارای عنصر روی نیز در بررسی های انجام شده، ظرفیت ذخیره سازی بالایی را از خود نشان داده اند [۲۳ و ۲۴]. این چندسازه ها دارای ویژگی هایی همچون: خواص الکتریکی و اپتیکی منحصر به فرد، توانایی بالا برای ایجاد ماده متخلخل، ایجاد ساختارهای متفاوت در چندسازه ها با توجه به پیوند شیمیایی روی-اکسیژن و سمیت کمتر نسبت به سایر نانومواد است که ترکیبات آن می تواند برای ذخیره سازی الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار بگیرد. نانوجندسازه $ZnO/CeO_2/SiO_2$ با توجه به ویژگی های خاص و قابل توجه سیلیکا، سریا و روی اکسید، می تواند ماده ای مناسب برای ذخیره سازی هیدروژن باشد. با توجه

به روش های سنتز موجود، استفاده از روش سل-ژل می تواند مناسب باشد به دلیل اینکه ساختار متخلخل ایجاد شده در این روش با سیلیکا بسیار مناسب گزارش شده است. همچنین، این مواد می توانند پراکندگی مناسبی با این روش سنتز داشته باشند. با توجه به پارامترهای مهم در میزان ذخیره سازی و بررسی های انجام شده روی تأثیر خواص فیزیکی اکسید فلزات، ساختارهای بدست آمده از آن ها، روش های سنتز و پارامترهای مؤثر سنتز، ماده $ZnO/CeO_2/SiO_2$ به روش سل-ژل سنتز و سپس، با آنالیزهای EDS، FT-IR، FESEM و BET شناسایی شد. روش سل-ژل به دلیل سادگی اجرای فرایند، تهیه محصولاتی با خلوص بالا، بازده بسیار بالای تولید، سنتز ترکیبات یکنواخت به صورت اکسیدهای چندسازه ای مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۲۵]. پس از سنتز و لایه نشانی، این نانوماده برای نخستین بار برای ذخیره سازی الکتروشیمیایی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

در این آزمایش، تمام مواد شیمیایی مورد استفاده (به غیر از اتانول و آب مقطر) شامل سریم نیترات ۶ آبه، روی نیترات ۳ آبه، تترااتیل اورتوسیلیکات، آمونیاک و استیک اسید از شرکت مرک خریداری شدند. با توجه به خلوص بالای مواد خریداری شده، مواد بدون خالص سازی استفاده شدند.

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

برای پراکنده کردن نانومواد درون اتانول، جهت لایه نشانی، همچنین، برای تهیه الکترولیت جهت آبرکاری مس، از دستگاه فراصوت APU ۵۰۰ با قطر پروب ۱۲ میلی متر و حداکثر توان خروجی ۵۰۰ وات استفاده شد. برای آنالیز FT-IR (طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه) از دستگاه Magna-IR، طیف سنج Nicolet 550 با میزان وضوح ۱/۱۲۵ سانتی متر در قرص های KBr در محدوده ی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ سانتی متر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار ۱ اتمسفر استفاده شد. برای طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDS) از دستگاه پراش پرتو ایکس philips

۲-۳-۲- سنتز نانوساختارهای $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ ، ZnO/SiO_2 و $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ به روش اول

برای سنتز این نانوساختارها به روش اول، افزون بر مواد استفاده شده در نمونه‌ی پیشین، از نمک‌های سریم نیترات و روی نیترات نیز استفاده شد. مقدار حجمی آب مقطر، اتانول، TEOS و آمونیاک مانند نمونه‌ی نخست است. اما در این روش سنتز، در انتها مقدار یک میلی‌مول (معادل ۰/۴۳۴ گرم) سریم نیترات ۶ آبه و یک میلی‌مول (معادل ۰/۲۴۱ گرم) روی نیترات ۳ آبه به ترتیب برای ساخت نمونه‌های $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ و $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(1)$ به محلول افزوده شد. برای ساخت نمونه‌ی $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ نیز از هر دو نمک به میزان یک میلی‌مول افزوده شد. مانند نمونه‌ی اول پس از افزون مواد درون بشر، محصولات به مدت ۳۰ دقیقه روی استیرر هم‌زده شد. سپس، به محصولات فرصت داده شد تا در دمای محیط خشک شود و سپس، پس از شستشو با اتانول و آب مقطر محصولات درون کوره مانند نمونه‌ی نخست قرار داده شدند.

۲-۳-۳- سنتز نانوساختارهای $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ ، ZnO/SiO_2 و $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ به روش دوم

سنتز این نانوساختارها به روش دوم، متفاوت با نمونه‌های قبلی است. در این روش پس از افزوده شدن آب مقطر و اتانول، نمک‌های سریم نیترات و روی نیترات و سپس آمونیاک با همان حجم و جرم ذکر شده در نمونه‌های پیشین افزوده شد. در این مرحله، مواد به مدت ۱۰ دقیقه روی استیرر قرار داده شد. سپس، ۲ میلی‌لیتر TEOS آهسته و به طور قطره‌ای به بشر افزوده شد. پس از این مرحله، مواد دوباره به مدت ۳۰ دقیقه روی استیرر قرار داده شدند. مانند نمونه‌های پیشین، به محصولات فرصت داده شد تا در دمای محیط خشک شوند و پس از شستشو با اتانول و آب مقطر، محصولات درون کوره مانند نمونه‌ی نخست قرار داده شدند.

۲-۴- ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن

از روش کرونوپتانسیومتری برای ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن در نانوساختارها استفاده شد [۱۰، ۱۵ و ۱۸]. ابتدا

مدل XL30 استفاده شد. برای بررسی جذب و واجذب نیتروژن (BET)، از دستگاه Belsorp-mini در دمای ۷۷ کلون استفاده شد. همچنین، از آنالیز BJH برای توزیع اندازه منافذ و میزان مساحت سطح استفاده شد. برای ذخیره‌سازی هیدروژن به روش الکتروشیمیایی، دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Vertex 1A مورد استفاده قرار گرفت. الگوهای XRD (پراش پرتو X) با دستگاه Philips-X'PertPro با استفاده از تابش Cu K α فیلترشده با Ni بررسی شد. برای ثبت تصاویر FESEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی) از دستگاه Zeiss مدل sigma300-HV استفاده شده است.

۲-۳-۲- روش سنتز نانوساختارها

برای سنتز به روش سل-ژل از ۲ روش مختلف استفاده شده است. در روش نخست، ابتدا سل سیلیکا سنتز و سپس نمک‌ها افزوده شدند. در روش دوم ابتدا نمک‌های فلزات به خلال و آب مقطر افزوده شدند و پس از افزوده شدن آمونیاک، پیش‌ماده‌ی سیلیکا افزوده گردید. در ادامه، روش بهینه شده سنتز سیلیکا و سپس، به طور جداگانه روش اول و دوم شرح داده می‌شوند.

۲-۳-۱- سنتز SiO_2 به روش سل-ژل

برای سنتز سیلیکا، از آب مقطر، اتانول، تترائیل اورتوسیلیکات و آمونیاک استفاده شده است. پس از افزوده شدن ۱۰ میلی‌لیتر آب و ۱۲ میلی‌لیتر اتانول، ۲ میلی‌لیتر TEOS آهسته و به طور قطره‌ای افزوده شد و پس از آن نیز ۹ میلی‌لیتر آمونیاک جهت تراکم‌سازی به بشر افزوده شد. اسیدیته‌ی محلول توسط pH متر اندازه‌گیری شد. در این روش مقدار pH باید در محدوده‌ی ۱۱/۵ باشد. مواد درون بشر به مدت ۳۰ دقیقه بر روی استیرر هم‌زده شد. در نهایت محصول نهایی در دمای اتاق قرار داده شد تا خشک شود. پس از خشک شدن، محصول با اتانول و آب مقطر به خوبی شستشو داده شد. در نهایت محصول خشک شده در دمای محیط، درون کوره با سرعت افزایش دمای ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت حرارت قرار گرفت. لازم به ذکر است که این دما باعث تخریب سیلیکا نمی‌شود [۲۵].

دادن آن در فرمول زیر، ظرفیت ذخیره‌سازی به روش الکتروشیمیایی به دست می‌آید:

$$SC^1 = \frac{I * \Delta t}{m * 3600}$$

در این فرمول SC ظرفیت ذخیره‌سازی، I شدت جریان برحسب میلی آمپر، Δt مدت زمان ذخیره‌سازی برحسب ثانیه و m جرم موثر در فرایند ذخیره‌سازی است.

جدول ۱ ترتیب مواد اضافه شده (مواد به ترتیب اضافه شدن از راست به چپ نوشته شده است)

شماره نمونه	آب مقطر (میلی‌لیتر)	اتانول (میلی‌لیتر)	TEOS (میلی‌لیتر)	امونیاک (میلی‌لیتر)	سریم نیترات (میلی‌مول)	روی نیترات (میلی‌مول)	محصول
۱	۱۰	۱۲	۲	۹	-	-	SiO ₂
۲	۱۰	۱۲	۲	۹	۱	-	CeO ₂ /SiO ₂ (1)
۳	۱۰	۱۲	۲	۹	-	۱	ZnO/SiO ₂ (1)
۴	۱۰	۱۲	۲	۹	۱	۱	ZnO/CeO ₂ /SiO ₂ (1)
	آب مقطر (میلی‌لیتر)	اتانول (میلی‌لیتر)	سریم نیترات (میلی‌مول)	روی نیترات (میلی‌مول)	امونیاک (میلی‌لیتر)	TEOS (میلی‌لیتر)	
۵	۱۰	۱۲	۱	-	۹	۲	CeO ₂ /SiO ₂ (2)
۶	۱۰	۱۲	-	۱	۹	۲	ZnO/SiO ₂ (2)
۷	۱۰	۱۲	۱	۱	۹	۲	ZnO/CeO ₂ /SiO ₂ (2)

۳- نتایج و بحث

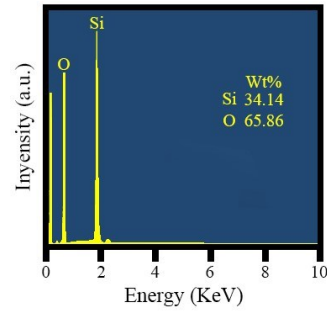
۳-۱- نتایج حاصل از آنالیز EDS

به هدف بررسی خلوص نمونه‌های ۱ تا ۷ و همچنین، بررسی میزان حضور هر یک از عناصر در این نمونه‌ها، از طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو X (EDS) استفاده شد. با مشاهده‌ی تمام طیف‌ها، صحت حضور همه عناصر مورد انتظار تأیید می‌شود. در طیف EDS برای نمونه‌ی نخست (شکل ۱)، پیک‌های اکسیژن و سیلیسیم با شدت بالایی مشاهده می‌شود. در این بررسی درصد وزنی اکسیژن و سیلیسیم به ترتیب ۶۵/۸۶ و ۳۴/۱۴ (معادل درصد اتمی به ترتیب ۷۷/۲ و ۲۲/۸) به دست آمده است. شکل ۲ الف و ب، به طیف‌های EDS نمونه‌های (۱) CeO₂/SiO₂ و (۲) CeO₂/SiO₂ به ترتیب مربوط است.

فوم‌های مسی در اندازه‌های ۱×۱ cm² تهیه شدند. سپس، آبرکاری فوم‌های مسی انجام شد. برای آبرکاری فوم‌های مسی ۱۰ گرم نمک مس سولفات پنج آبه (CuSO₄.5H₂O) در ۳۳ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس، الکتروود پلاتین (Pt) به قطب مثبت و فوم مسی به قطب منفی متصل شد و هر دو الکتروود در محلول مس سولفات قرار گرفتند و جریان یک میلی‌آمپر به مدت یک ساعت اعمال شد تا فوم‌ها کامل آبرکاری و محکم شوند. در ادامه، سوسپانسیونی از نانوذرات سنتز شده جهت لایه نشانی بر فوم‌های مسی آبرکاری شده تهیه شد. برای انجام این کار ۰/۰۵ گرم از هرکدام از نانوذرات سنتز شده در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. با استفاده از روش قطره چکانی هر کدام از این زیر لایه‌های مسی آبرکاری شده توسط محلول نانوذرات تهیه شده لایه نشانی شد. وزن هرکدام از زیرلایه‌های مسی قبل و بعد از لایه نشانی اندازه‌گیری شد. در ادامه فرایند برای تهیه هیدروژن مورد نیاز جهت ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن از محلول پتاس استفاده شد. جهت تهیه محلول پتاس، ۸/۴ گرم پتاس در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس، یک میلی‌لیتر سولفوریک اسید (H₂SO₄) به محلول بالا افزوده شد و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. درنهایت، در سیستم سه الکتروودی که در آن Pt به عنوان الکتروود شمارنده، Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع و زیرلایه مسی لایه‌نشانی شده با نانوذرات به عنوان الکتروود کار بودند مورد استفاده قرار گرفت. این سه الکتروود در فاصله ۲ cm از هم در محلول پتاس تهیه شده قرار گرفتند و ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن با جریان شارژ و دشارژ ۱ و -۱ میلی‌آمپر به مدت S ۵۰۰۰ در یک چرخه انجام شد. به دلیل احتمال تخریب سیلیکا در محیط بازی شدید، ذخیره‌سازی در چرخه‌های بالاتر بررسی نشد. روش کروئوپتانسیومتری یک سیستم سه الکتروودی است. در این روش با اعمال جریان ثابت، مقدار پتانسیل بر حسب زمان اندازه‌گیری می‌شود. جریان ثابت بین الکتروود شمارنده و الکتروود کار اعمال می‌شود. سپس، تغییرات پتانسیل الکتروود کار با توجه به پتانسیل الکتروود مرجع بر حسب زمان اندازه‌گیری می‌شود. لازم به ذکر است که هیدروژن در الکتروود کار ذخیره می‌شود. در این روش، با بدست آوردن مدت زمان دشارژ (جذب هیدروژن) و قرار

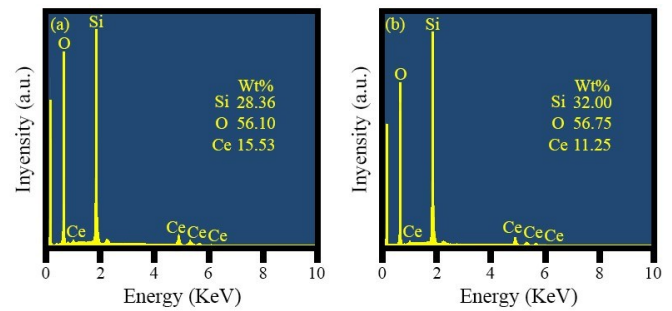
¹ Storage Capacity

در طیف EDS برای نمونه $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ ، علاوه بر پیک سیلیسیم و اکسیژن، پیک‌های سریم نیز در انرژی‌های بالاتر ولی با شدت کمتر قابل مشاهده است. به همین دلیل درصد اتمی سریم نسبت به اکسیژن و سیلیسیم در ترکیب بشدت کمتر و برابر ۲/۴٪ است اما در نمونه $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ که به روش دوم سنتز شده است، درصد حضور اتم‌های سریم بیشتر و برابر ۷/۴۱٪ شده است.

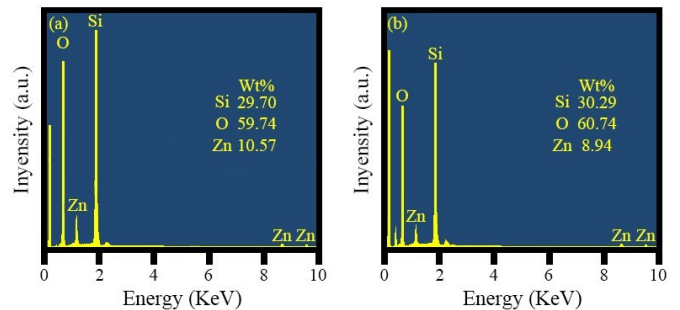


شکل ۱: طیف EDS نمونه SiO_2

با مشاهده طیف EDS برای نمونه $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(1)$ (شکل ۳ الف)، عناصر سیلیسیم، اکسیژن و روی قابل تشخیص است که در اینجا نیز شدت پیک‌های اتم روی، کمتر از سیلیسیم و اکسیژن است. درصد اتمی روی در این آنالیز ۳/۲۶ درصد است که در مقایسه با درصد اتمی سریم در نمونه $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ بیشتر است. با مقایسه آنالیز EDS برای نمونه $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(2)$ (شکل ۳ ب) با نمونه $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(1)$ ، می‌توان تشخیص داد که درصد اتمی روی در دو روش سنتز تقریباً یکسان است. برای نمونه $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ (شکل ۴ الف)، آنالیز EDS درصد اتمی روی و سریم را ۳/۱۶ و ۰/۹۳ نشان داده است اما در روش دوم سنتز، آنالیز EDS درصد اتمی روی و سریم را به ترتیب ۲/۴۳ و ۵/۴۳ نشان داده است و بنابراین، میزان حضور سریم در نمونه $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ (شکل ۴ ب) بیشتر از نمونه $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ است و تأثیر عنصر سریم بر سیلیکا به شدت بیشتر است. بنابراین، برای بررسی تأثیر این عناصر به هدف ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن، به نظر می‌رسد استفاده از روش دوم برای سنتز این نانوساختارها بهتر باشد.



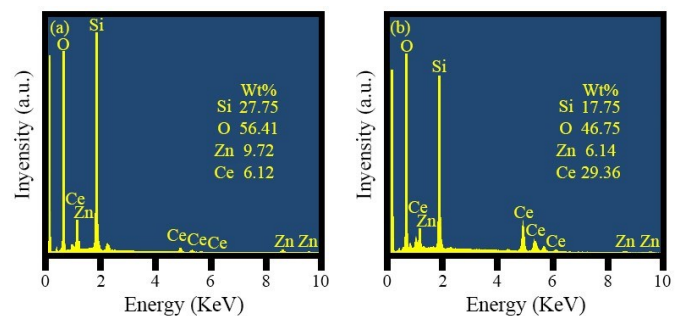
شکل ۲: طیف‌های EDS نمونه‌های (الف) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ و (ب) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$



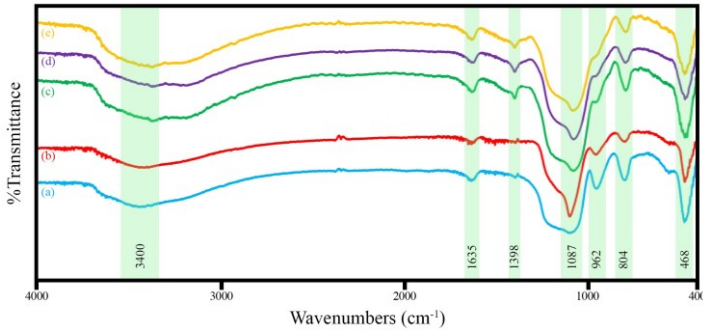
شکل ۳: طیف‌های EDS نمونه‌های (الف) $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(1)$ و (ب) $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(2)$

۲-۳- پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۵ الف-ه پراش پرتو ایکس نمونه‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۷ را به ترتیب نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌ها، هیچ قله‌ی پراشی، به جز یک نوار گسترده با مرکزیت ۲۴ درجه (JCPDS) به شماره ۰۰۸۵-۲۹ که مربوط به SiO_2 است نشان‌دهنده یک ساختار بی‌شکل کامل است، دیده نمی‌شود. الگوهای شکل ۵ تفاوت‌های اندکی نسبت به یکدیگر دارند. با توجه به طیف EDS و درصد اتمی اتم‌های روی و سریم، می‌توان نتیجه گرفت که این شباهت بین الگوها می‌تواند به دلیل درصد بسیار کم این عناصر باشد. با توجه به این موضوع، می‌توان شباهت نسبی الگوها را توجیه کرد.



شکل ۴: طیف‌های EDS نمونه‌های (الف) $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ و (ب) $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$



شکل ۶: طیف FT-IR نمونه‌های (الف) SiO_2 ، (ب) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (۱)، (ج) ZnO/SiO_2 (۱)، (د) $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (۱) و (ه) $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (۲)

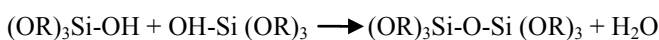
پیک‌های 1635 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} نشان دهنده پیوند O-H است. این ساختارها مکان‌های بیشتری را برای جذب هیدروژن می‌توانند فراهم کند. براساس گزارش‌ها، جذب هیدروژن در ساختارهای Zn-O، به دلیل ارتباط مولکول‌های هیدروژن با اتم‌های هیدروژن صورت می‌گیرد و در نتیجه ظرفیت ذخیره‌سازی بالاتر به دلیل حجم واحد سلولی بالاتر و بزرگ شدن پیوندهای حاوی هیدروژن است [۲۳]. پهن‌تر شدن پیک‌ها در طیف نمونه‌های $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (۱) و $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (۲) نشان دهنده وجود پیوندهای روی و سریم است.

۳-۴- مطالعات FESEM

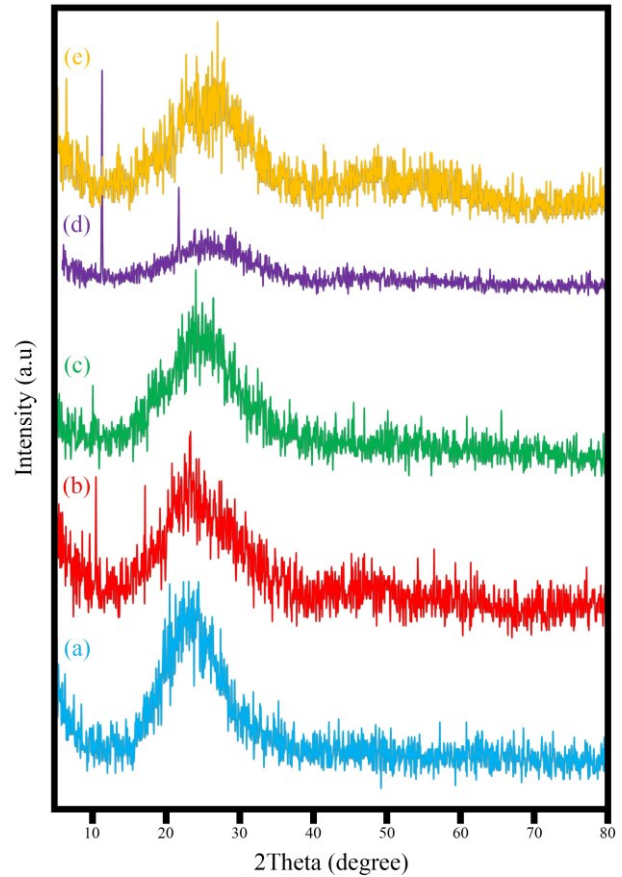
برای سنتز نانو ساختار سیلیکا به روش سل-ژل، آلکوکسیدهای فلزی (که در این پژوهش تترااتیل اورتوسیلیکات است)، باید ابتدا با مولکول‌های آب، آبکافت شود. واکنش مورد نظر به صورت زیر است:



در صورت حضور مقدار زیادی آب، این واکنش می‌تواند به طور کامل انجام شود اما در صورت آبکافت نشدن به صورت کامل، به طوری که فلز به صورت جزئی آبکافت شود، دو مولکول آبکافت شده به صورت جزئی با هم ترکیب می‌شوند و آب و الکل را به وجود می‌آورند. واکنش‌های آبکافت در این شرایط به صورت زیر هستند:



مولکول‌های شکل گرفته آلی-فلزی در این واکنش‌ها به مرور بزرگ می‌شوند تا به ژل تبدیل شوند. در کل فرایند شکل‌گیری،



شکل ۵: نتایج XRD نمونه‌های (الف) SiO_2 ، (ب) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (۱)، (ج) ZnO/SiO_2 (۱)، (د) $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (۱) و (ه) $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ (۲)

۳-۳- بررسی نتایج آنالیز FT-IR

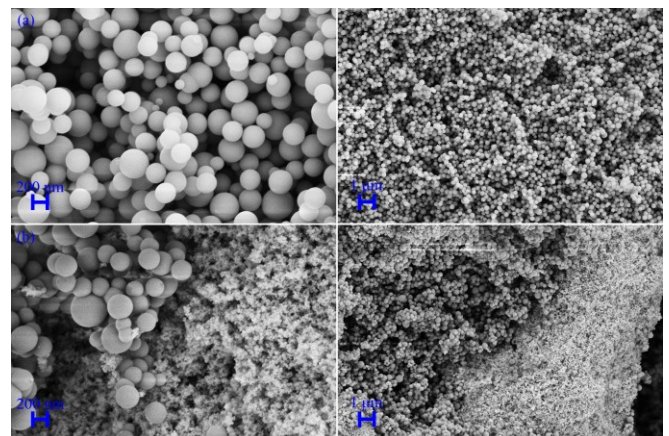
طیف‌های FT-IR نمونه‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۷ به ترتیب در شکل ۶ الف-ه ارائه شده‌اند. در نمونه SiO_2 ، نوار شدیدی در انرژی 1087 cm^{-1} دیده می‌شود که ناشی از ارتعاش کششی پیوند Si-O-Si است. همچنین، نوارها در 468 cm^{-1} و 804 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش خمشی Si-O-Si و پیک 962 cm^{-1} به دلیل وجود ارتعاش کششی پیوند Si-OH است [۲۱].

با توجه به تصاویر نمونه‌ی SiO_2 (شکل ۷ الف) می‌توان متوجه شد که فراکتال‌های سیلیکا به صورت کاملاً کروی شکل رشد کرده‌اند. همچنین، اندازه ذرات کروی بزرگ‌تر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. این موضوع می‌تواند حاصل خشک شدن ژل در دمای محیط، در نتیجه دیرتر خارج شدن سل موجود در ساختار ژل و تشکیل پیوندهای بیشتر باشد. همچنین، این موضوع باعث پهن‌تر کردن توزیع اندازه ذرات کروی سیلیکا نیز شده است. در حالی که با بررسی ژل سیلیکای خشک شده در اتوکلاو (دمای فوق بحرانی) در گزارش‌های دیگر، اندازه ذرات و هم توزیع اندازه ذرات کوچک‌تر و باریک‌تری مشاهده شده است. در تصاویر FESEM برای نمونه‌ی $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ (شکل ۷ ب) به راحتی مشاهده می‌شود که سریا کامل جدا از سیلیکا سنتز شده است. در این روش سنتز، ذرات سریا درون سیلیکا نتوانسته‌اند تشکیل شوند و اطراف ذرات سیلیکا قرار گرفته‌اند. اگرچه با نگاه دقیق‌تر به ذرات کروی سیلیکا می‌توان متوجه حضور بسیار کم سریا روی این ذرات کروی شد اما به نظر می‌رسد که روش سنتز نخست گزینه مناسبی برای بررسی اثرات افزودن سریا به سیلیکا نباشد. همچنین، با توجه به تصاویر مربوط به نمونه‌ی $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ ، اندازه کره‌های سیلیکا نسبت به نمونه‌ی اول تفاوت چندانی نکرده است و توزیع اندازه ذرات نیز همچنان پهن است. این موضوع نشان می‌دهد که افزوده کردن سریم نیترات پس از TEOS و آمونیاک تأثیری روی تعداد فراکتال‌ها و همچنین، میزان رشدشان نداشته است.

تصاویر FESEM برای نمونه‌ی $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(1)$ (شکل ۸ الف) نشان دهنده تمایل زیاد عنصر روی به ترکیب با سیلیکا است. پراکندگی به نسبت خوب روی اکسید بر روی ذرات کروی سیلیکا مشاهده می‌شود. با مشاهده‌ی این تصاویر می‌توان فهمید که با افزوده کردن ZnO ، ساختار سیلیکا از حالت کروی خارج شده است. این موضوع نشان دهنده‌ی تأثیر این ذرات بر روی رشد فراکتال‌های سیلیکا است. اندازه ذرات کروی سیلیکا نیز بشدت کمتر از نمونه‌ی اول شده است. حتی در بعضی از قسمت‌ها، قطر ذرات کروی به زیر ۱۰۰ نانومتر رسیده است. کاهش اندازه‌ی ذرات کروی نشان دهنده این موضوع است که ZnO بر روی رشد فراکتال‌ها اثر گذاشته است و اجازه رشد آن‌ها را نداده است. این موضوع می‌تواند به دلیل جاذبه بین ذرات SiO_2 و ZnO باشد

توده‌های جرمی فراکتال منجر به شروع فرایند ژل‌سازی می‌شود. تشکیل ژل در محیط‌های قلیایی نسبت به اسیدی، منجر به تخلخل بیشتر می‌شود. توده‌ها با بزرگ‌تر شدن به هم برخورد می‌کنند و ژل ایجاد می‌شود. با این که ساختار اسکلت مانند ژل شکل می‌گیرد، اما مقداری سل همچنان در شبکه ژل قرار دارد که با پیوستن به شبکه ذکر شده باعث می‌شود که آن شبکه بزرگ‌تر شود. با تشکیل پیوندهای بیشتر و یا جاذبه بین ذرات، انقباض شبکه‌ای اتفاق می‌افتد که منجر به خروج فاز مایع از درون تخلخل‌ها می‌شود [۲۵]. در این مطالعه، ژل تحت دمای محیط خشک شد که این موضوع باعث افزایش فشار مویینگی شده و انقباض شبکه‌ای را افزایش می‌دهد (آنالیزهای BET و BJH این موضوع را تأیید کرده‌اند). ژل خشک شده در دمای محیط معمولاً کاهش حجمی حدوداً ۱۰ - ۵ برابر را تجربه می‌کند. با این حال، زیروژل‌ها همچنان دارای سطوح زیاد و تخلخل‌های فراوانی هستند که در کنار کاربرد آن‌ها در زیرلایه‌های کاتالیستی و فیلترها می‌توانند گزینه مناسبی برای ذخیره‌سازی هیدروژن باشند.

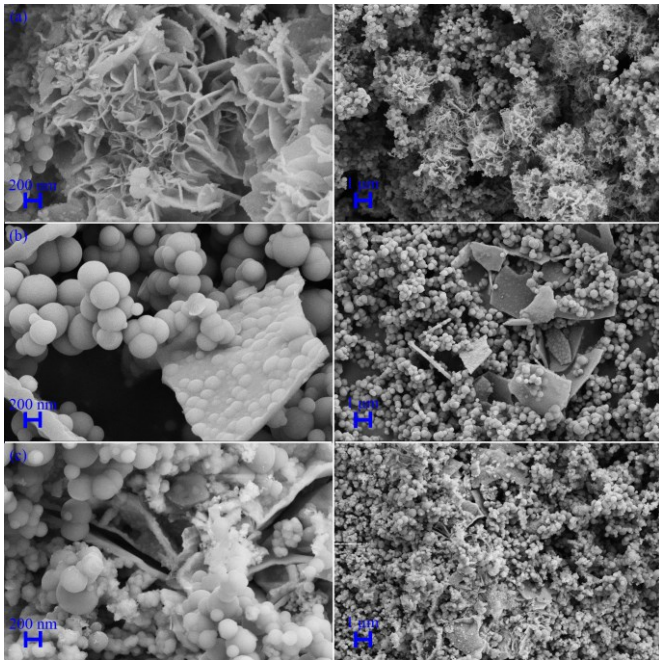
با نگاه کلی به تصویر FESEM برای نمونه‌ی اول (SiO_2) و مقایسه آن با سیلیکای سنتز شده بدون حرارت‌دهی [۲۵]، می‌توان فهمید که دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث تخریب ساختارهای کروی شکل و فرایند تف جوشی نشده است. در واقع، هدف از دمای حرارت‌دهی ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، حذف کامل‌تر یون‌های نیترات موجود پس از ۴ مرتبه شست و شو بوده است [۲۵].



شکل ۷: تصاویر FESEM محصولات سنتز شده (الف) SiO_2 و (ب) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$

پیش از افزوده شدن TEOS باشد که خود منجر به کاهش تشکیل پیوند در سیلیکا و فرایند تراکم سازی شود. همچنین، قبل از حضور سیلیکا، ذرات سریا و روی اکسید در محیط حضور دارند و این فلزات در این روش، بهتر می‌توانند بر رشد فراکتال‌ها اثر بگذارند. با مقایسه تصاویر FESEM نمونه‌ی $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ با نمونه‌ی $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ ، می‌توان متوجه ساختار گل مانند و پراکندگی بهتر ذرات سریا در سیلیکا شد. همچنین، ضخامت صفحات تشکیل شده در ساختار گل مانند در بعضی از قسمت‌ها به زیر ۱۰ نانومتر رسیده است. با مشاهده شکل ۹ ج که به تصاویر FESEM نمونه‌ی $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ مربوط است می‌توان به راحتی تخلخل‌ها را در مقیاس نانو مشاهده کرد. این کاهش اندازه محسوس می‌تواند باعث افزایش انرژی سطحی و احتمالاً افزایش میزان ذخیره‌سازی شود.

که منجر به خروج بیشتر مایع سل از درون شبکه‌ی ژل و در نتیجه کاهش تعداد پیوندها می‌شود. خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد روی اکسید از جمله میل به تشکیل پیوند بالا و افزایش استحکام مواد حتی منجر به پراکندگی به نسبت خوب ذرات سریا در سیلیکا شده است. با مشاهده شکل ۸ ب که تصاویر مربوط به نمونه‌ی $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ است می‌توان متوجه شد که افزودن سریم نیترات به همراه روی نیترات، باعث کاهش اندازه ذرات و رسیدن آن به کمتر از ۱۰۰ نانومتر شده است، اما در قسمت‌هایی اندازه ذرات بزرگتر نیز مشاهده می‌شود. این موضوع به دلیل فرصت داشتن فراکتال‌های سیلیکات برای رشد است و حضور سریم مانع تأثیر بیشتر روی اکسید برای جلوگیری از این رشد شده است. با مقایسه تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده به روش اول، تأثیر مثبت ذرات روی اکسید بر سیلیکا و سریا، از جهت پراکندگی بهتر مواد و کاهش اندازه ذرات آشکار می‌شود.



شکل ۹: تصاویر FESEM برای نمونه‌ی (الف) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ ، (ب)

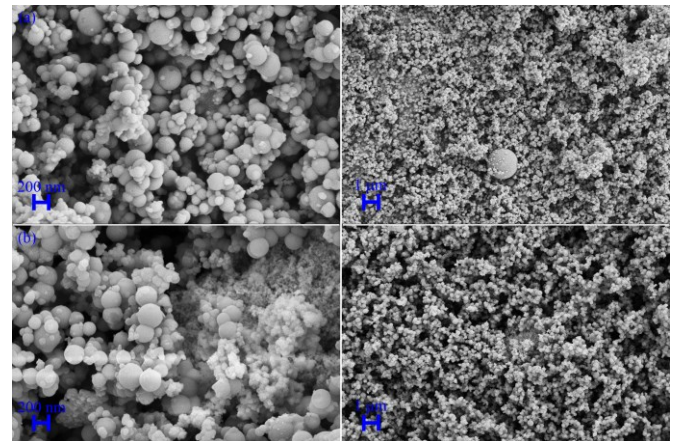
$\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ و (ج) $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(2)$

۳-۴- بررسی میزان تخلخل و حفرات نانوساختارهای سنتز

شده

۳-۴-۱- لانگمویر

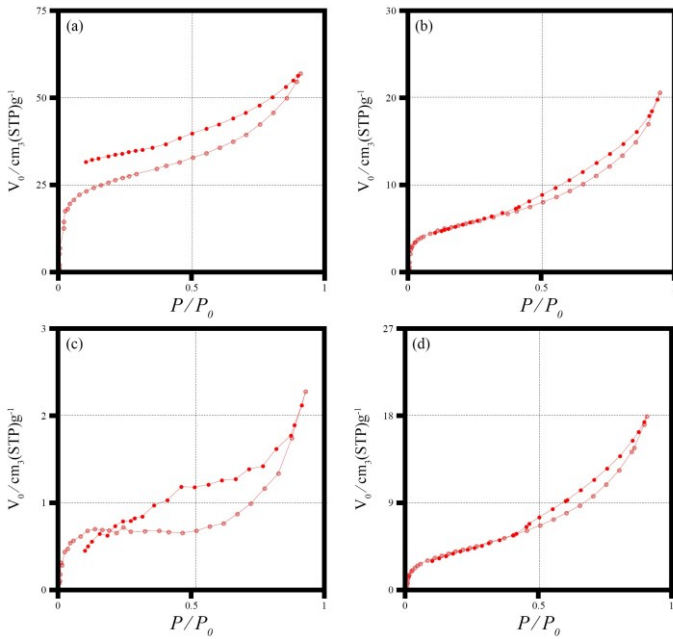
تئوری لانگمویر، در رابطه با جذب یکنواخت به صورت تک لایه بر روی سطح کاملاً همگن و یکنواخت است. با توجه



شکل ۸: تصاویر FESEM برای نمونه‌ی (الف) $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(1)$ و (ب)

$\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$

شکل ۹، تصاویر FESEM نمونه‌های $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ ، $\text{ZnO}/\text{SiO}_2(2)$ و $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ را نشان می‌دهد. در سنتز به روش دوم که TEOS در انتها افزوده شد مورفولوژی مواد کامل تغییر می‌کند. مشاهده می‌شود که مورفولوژی ذرات سیلیکا نسبت به نمونه‌ی SiO_2 دچار تغییر شده است. همچنین، اندازه و توزیع اندازه ذرات در نانوساختارهای سنتز شده به روش دوم کوچک‌تر و باریک‌تر از نانوساختارهای سنتز شده به روش اول هستند. این موضوع می‌تواند به دلیل استفاده شدن آمونیاک



شکل ۱۰: ایزوترم جذب/واذب برای نمونه‌های (الف) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ ، (ب) $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ ، (ج) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ و (د) $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$

با بررسی شکل ۱۰، شیب خط جذب با افزایش فشار، افزایش می‌یابد و در هنگام شروع کاهش فشار، حجم گاز جذب شده با شیب ثابتی کاهش می‌یابد و در انتها خطوط جذب و واذب روی هم قرار می‌گیرند. این شیوه‌ی رفتار گاز مولکول‌های نیتروژن درون فضای متخلخل نانو ساختار، مشابه رفتار این مولکول درون تخلخل‌های مخروطی و استوانه‌ای است. به همین دلیل، می‌توان نتیجه گرفت که هندسه‌ی حفرات در این نانو ساختار مخروطی و استوانه‌ای شکل هستند

۳-۴-۳- بررسی نمودارهای روش BJH

این روش برای بررسی و تعیین توزیع اندازه حفرات نمونه‌های سنتز شده انتخاب شده است. روش BJH با استفاده از ایزوترم دفع نیتروژن بر مبنای تئوری ویلر که ترکیبی از جذب فیزیکی (جذب چند لایه BET) و میعان مویینگی است بدست آمده است. در این روش، V_p ، حجم گاز جذب شده در فشار P و π_p شعاع بحرانی (شعاع بزرگترین حفره که به طور کامل از مایع جذب شده در هر فشار جزئی پر شده است) می‌باشند. نمودارهای جذب و واذب BJH نشان می‌دهد که توزیع اندازه حفرات بسیار باریک و در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰ نانومتر قرار دارند. با بررسی نمودارهای

به داده‌ها، حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای ایجاد یک تک لایه روی سطح نمونه (V_m) و مساحت سطح مؤثر مولکول‌های جذب شده به ترتیب برابر ۳/۵۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب (در شرایط STP) و ۱۵/۶ متر مربع بر گرم است.

۳-۴-۲- BET و ایزوترم جذب و واذب نیتروژن

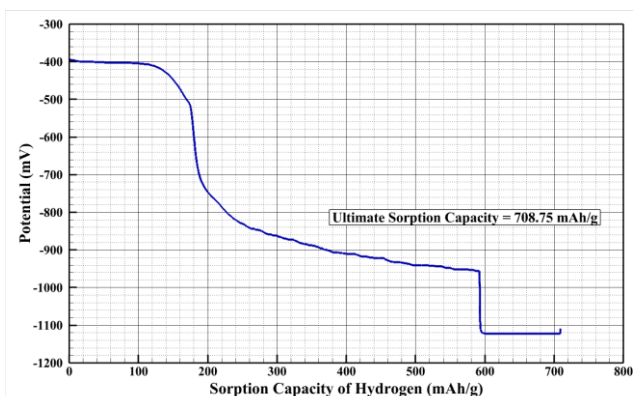
در این روش، فرض تک لایه تئوری لانگمویر وجود ندارد و مولکول‌ها می‌توانند به صورت لایه‌ای در حفرات جذب شوند ولی تئوری لانگمویر برای هر لایه استفاده می‌شود. با توجه به داده‌ها، سطح مقطع مؤثر مولکول جذب شده (a_s)، حجم کل حفرات، حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد (V_m) و میانگین قطر حفرات به ترتیب برای نمونه‌ی $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ برابر ۹۶/۲۵ متر مربع بر گرم، ۰/۰۸۸۱ سانتی‌متر مکعب بر گرم، ۲۲/۱۱۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب در شرایط STP و ۳/۶۶ نانومتر، برای نمونه‌ی $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(1)$ برابر ۱۸/۴۵ متر مربع بر گرم، ۰/۰۳۱۸ سانتی‌متر مکعب بر گرم، ۴/۲۳۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب در شرایط STP و ۶/۸۹ نانومتر، برای نمونه‌ی $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ برابر ۵۰ متر مربع بر گرم، ۰/۰۸۴۱ سانتی‌متر مکعب بر گرم، ۱۱/۴۸۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب در شرایط STP و ۶/۷۳ نانومتر و برای نمونه‌ی $\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2(2)$ برابر ۱۵/۲۴ متر مربع بر گرم، ۰/۰۲۷۷ سانتی‌متر مکعب بر گرم، ۳/۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب در شرایط STP و ۷/۲۸ نانومتر است.

با توجه به تقسیم بندی‌های رایج ایزوترم‌های جذب، ایزوترم جذب/واذب این نانو ساختارها از نوع چهار (IV) است. با توجه به این ایزوترم، در هنگام افزایش فشار نیتروژن نشان داده می‌شود که این نانو ساختار دارای منافذ بسیار باریک به صورت مویین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و مولکول‌های نیتروژن (ماده‌ی متراکم شونده) روی سطح متراکم می‌شود. وجود حلقه‌ی پسماند در شکل ۱۰، نشان دهنده‌ی حضور مزوحفره در نانو ساختار است. با توجه به شکل حلقه‌ی پسماند و شیب خطوط جذب و واذب این نمودار، می‌توان اطلاعاتی در خصوص هندسه حفرات بدست آورد.

شده در حفرات بزرگتر (در مقایسه با حفرات کوچکتر) میل کمتری به تغییر مکان و وارد شدن به حفرات دیگر دارند. با توجه به نمودارها، بیشترین تمایل به تغییر حفرات برای نمونه‌ی $ZnO/CeO_2/SiO_2(2)$ در شعاع بحرانی $2/1$ نانومتر در هنگام جذب و $1/85$ نانومتر در هنگام واجذب رخ می‌دهد. این میزان از اختلاف در مقدارها به دلیل وجود مویبندی است که در هنگام فشار نسبی نیتروژن خود را نشان می‌دهد. اندازه‌ی کوچک حفرات می‌تواند منجر به افزایش اثر مویبندی و بروز این اختلاف‌ها شود. با توجه به بررسی‌های انجام شده حفرات نمونه‌های سنتز شده با کمک روش‌های لانگمویر، BET و BJH این نانوساختارها در دسته‌ی مزومتخلخل‌ها قرار می‌گیرند. با توجه به این مشخصات (اندازه، حجم و سطح حفرات)، پیش‌بینی می‌شود، محصولات سنتز شده ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن بسیار خوبی از خود به نمایش بگذارند.

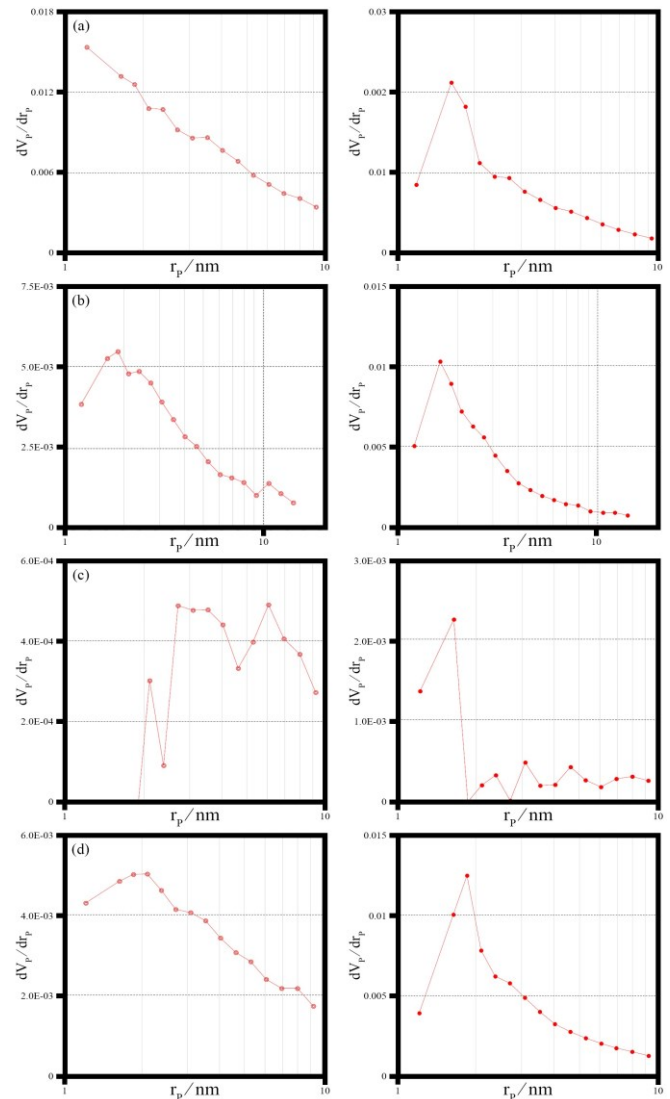
۳-۶- ذخیره سازی الکتروشیمیایی هیدروژن برای نمونه‌ی $ZnO/CeO_2/SiO_2(2)$

ظرفیت ذخیره‌سازی برابر 708 mAh/g یعنی معادل $2/36$ درصد وزنی به دست آمده است (شکل ۱۲). این میزان ذخیره‌سازی با توجه به نتایج ذخیره‌سازی دیگر محققان در چرخه اول دشارژ و شارژ، بسیار قابل توجه بوده و نشان دهنده پتانسیل بالای نانوساختار $ZnO/CeO_2/SiO_2$ برای استفاده در ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن است.



شکل ۱۲: نمودار ظرفیت ذخیره‌سازی برای نمونه‌ی $ZnO/CeO_2/SiO_2(2)$

شکل ۱۱، مشخص می‌شود که نسبت تغییرات حجم مولکول نیتروژن به تغییرات شعاع بحرانی خیلی کم است. این موضوع به معنی تمایل بالای مولکول‌های نیتروژن به پر کردن و وارد شدن به حفرات دیگر است.



شکل ۱۱: نمودارهای جذب و واجذب BJH برای نمونه‌های (الف)

(ب) $CeO_2/SiO_2(1)$ ، (ج) $ZnO/CeO_2/SiO_2(1)$ ، (د) $CeO_2/SiO_2(2)$ و $ZnO/CeO_2/SiO_2(2)$

با بررسی دقیق‌تر نمودارهای شکل ۱۱، با تغییر حجم مولکول‌های نیتروژن در نانوساختارها، اندازه شعاع بحرانی در فرایند جذب در مقایسه با واجذب، بیشتر تغییر می‌کند. یعنی در هنگام جذب، مولکول‌ها میل بیشتری به وارد شدن به حفرات دیگر در مقایسه با فرایند واجذب دارند. همچنین، نیتروژن جذب

موضوع را می‌توان به کمتر شدن تخلخل و تغییر مورفولوژی نسبت داد.

افزوده شدن روی به نمونه تأثیر دیگری نیز داشت. در نمونه‌های حاوی عنصر روی، اندازه ذرات بشدت کوچک‌تر هستند که این منجر به افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود. بالا بودن ظرفیت ذخیره‌سازی نانومواد دارای عنصر روی را می‌توان با افزایش انرژی سطحی توجیه کرد. نانوساختارهای $ZnO/CeO_2/SiO_2(1)$ و $ZnO/CeO_2/SiO_2(2)$ بیشترین ظرفیت ذخیره‌سازی را از خود به نمایش گذاشتند. میزان تخلخل این دو نمونه تقریباً برابر با یکدیگر است ولی میزان ذخیره‌سازی در نمونه $ZnO/CeO_2/SiO_2(2)$ بیشتر بدست آمد. این موضوع می‌تواند به دلیل تغییر ریخت‌شناسی باشد.

۴- نتیجه‌گیری

نانوساختارهای SiO_2 ، CeO_2/SiO_2 ، ZnO/SiO_2 و $ZnO/CeO_2/SiO_2$ با پیش‌ماده‌های TEOS، سریم نیترات و روی نیترات از طریق روش سل-ژل سنتز شدند. در سنتز این نانوساختارها تأثیر ترتیب افزوده شدن مواد نیز مورد مطالعه قرار گرفت. در روش اول سنتز، ابتدا پیش‌ماده‌ی سیلیسیم (TEOS) و سپس نمک‌ها افزوده شدند. با توجه به آنالیزهای مشخصه‌یابی، مشخص شد که چندسازه سریا با سیلیکا در این روش به خوبی پراکنده نشدند. همچنین، اندازه و توزیع اندازه ذرات سیلیکا در مقایسه با زمانی که سیلیکا به تنهایی سنتز شد تفاوت نداشتند. در روش دوم، نمک‌ها پس از آب و اتانول افزوده شدند، پس از آن آمونیاک و سپس بعد از هم‌زدن، TEOS افزوده شد. آنالیزهای مشخصه‌یابی برای کامپوزیت‌های سنتز شده با این ترتیب، میزان پراکندگی بهتری را از خود نشان دادند. همچنین اندازه ذرات سیلیکا کوچک‌تر شد. حتی در تصاویر FESEM مورفولوژی نانوکامپوزیت‌ها تغییر کردند. با توجه به مواردی که گفته شد می‌توان نتیجه گرفت که ترتیب افزوده شدن مواد بسیار مهم است. در نهایت نانوساختار $ZnO/CeO_2/SiO_2$ سنتز شده با روش دوم، برای ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن با استفاده از روش کروئوپتانسیومتری سه الکترودی با جریان منفی یک میلی آمپر مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت ذخیره‌سازی برای این نانوساختار در چرخه‌ی اول حدود 708 mAh/g بدست آمد که در

میزان ذخیره‌سازی برای دیگر نمونه‌ها نیز در جدول ۲ آورده شده است. با مقایسه‌ی ظرفیت‌های مختلف نانوساختارهای سنتز شده می‌توان دریافت که نانوساختارهای سنتز شده به روش دوم میزان هیدروژن بیشتری را در خود ذخیره کرده‌اند. در مقایسه با مس آبکاری شده بدون انجام لایه نشانی، مس لایه نشانی شده توسط نانوساختار سیلیکا (نمونه‌ی اول)، ظرفیت ذخیره‌سازی قابل توجهی را از خود نشان داد. این موضوع می‌تواند به دلیل وجود اکسیژن‌های زیاد در نانوساختار و فضای متخلخل آن باشد. از طرفی، این میزان ذخیره‌سازی کمتر از سایر نمونه‌ها است.

جدول ۲. مقایسه‌ی میزان ذخیره‌سازی با میزان مساحت سطح (قبل از لایه‌نشانی) برای هر یک از نمونه‌ها

نمونه	مساحت سطح (m^2/g)	میزان ذخیره‌سازی (mAh/g)
$CeO_2/SiO_2(1)$	۹۶	۳۱۵
$ZnO/CeO_2/SiO_2(1)$	۱۸	۶۸۲
$CeO_2/SiO_2(2)$	۵۰	۶۰۴
$ZnO/CeO_2/SiO_2(2)$	۱۵/۲۴	۷۰۸

نمونه‌ی $CeO_2/SiO_2(1)$ حتی با وجود اینکه میزان تخلخل بسیار بیشتری نسبت به نمونه‌ی $CeO_2/SiO_2(2)$ دارد، ظرفیت ذخیره‌سازی کمتری از خود به نمایش گذاشته است. با توجه به آنالیزها، پخش‌شدگی ذرات سریا درون سیلیکا در نمونه‌ی $CeO_2/SiO_2(1)$ بسیار کمتر از نمونه‌ی $CeO_2/SiO_2(2)$ است که این موضوع اهمیت پخش‌شدگی و یکدست بودن مواد در یکدیگر را آشکار می‌کند. میزان بالای تخلخل نمونه‌ی $CeO_2/SiO_2(1)$ را می‌توان به دلیل وجود نانوساختارهای سیلیکا و بیشتر بودن میزان ذخیره‌سازی این نمونه را نسبت به نمونه‌ی اول می‌توان به دلیل وجود نانوساختار سریا توجیه کرد.

در نمونه‌ی $ZnO/SiO_2(1)$ ، میزان ذخیره‌سازی از دو نمونه‌ی قبلی بیشتر بدست آمد. تخلخل این نانوساختار به دلیل پخش‌شدگی مناسب روی در ذرات سیلیکا بسیار کمتر از نمونه‌های اول و $CeO_2/SiO_2(1)$ است. از این مقایسه نیز می‌توان نتیجه گرفت که تخلخل تنها پارامتر مؤثر در میزان ذخیره‌سازی نیست. این نمونه به خوبی نشان دهنده‌ی مناسب بودن عنصر روی به دلیل پخش‌شدگی بالا، تخلخل مناسب و کوچک‌تر کردن اندازه ذرات است. از طرفی، در روش دوم سنتز ZnO/SiO_2 میزان ذخیره‌سازی کمی کمتر بدست آمد. این

Science for Energy Technologies. 2020; 3: 319-327.

<https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.12.002>

[7] Zou J, Han N, Yan J, Feng Q, Wang Y, Zhao Z, Wang H. Electrochemical compression technologies for high-pressure hydrogen: current status, challenges and perspective. *Electrochemical Energy Reviews*. 2020; 3(4): 1-40.

<https://doi.org/10.1007/s41918-020-00077-0>

[8] Eftekhari A, Fang B. Electrochemical hydrogen storage: opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(40): 25143-25165.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.103>

[9] Gholami T, Pirsaeheb M. Review on effective parameters in electrochemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021; 46(1): 783-795.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.003>

[10] Morassaei MS, Salehabadi A, Salavati-Niasari M, Akbari A. Preparation, structural analysis, and assessing the impacts of holmium and ytterbium on electrochemical hydrogen storage property of strontium cerium molybdate nanostructures. *Electrochimica Acta*. 2020; 365: 136851.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136851>

[11] Schneemann A, White JL, Kang S, Jeong S, Wan LF, Cho ES, Stavila V. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage. *Chemical Reviews*. 2018; 118(22): 10775-10839.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00313>

مقایسه با ظرفیت‌های گزارش شده برای مواد مختلف در چرخه‌ی اول بسیار مناسب است. با توجه به این مطالعه، نانوجندسازی ZnO/CeO₂/SiO₂ توانایی بسیار زیادی برای ذخیره‌سازی هیدروژن از خود نشان می‌دهد. این مطالعه به خوبی تأثیر پارامترهایی همچون میزان تخلخل، جنس و اندازه ذرات را در میزان ذخیره‌سازی نشان داد.

مراجع

[1] Sharma S, Basu S, Shetti NP, Aminabhavi TM. Waste-to-energy nexus for circular economy and environmental protection: recent trends in hydrogen energy. *Science of The Total Environment*. 2020; 713(15): 136-633.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136633>

[2] Schlapbach L, Zuttel A. Hydrogen-Storage materials for moile application. *Nature*. 2001; 414(6861): 353-358.

[3] Pasquini L. Design of nanomaterials for hydrogen storage. *Energies*. 2020; 13(13): 3503-3531.

<https://doi.org/10.3390/en13133503>

[4] Singh R, Ataee A, Gautam S. Nanomaterials in Advancement of hydrogen storage. *Heliyon*. 2020; 6(7): 4487-4498.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04487>

[5] Kaur M, Pal K. Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint. *Journal of Energy Storage*. 2019; 23: 234-249.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.020>

[6] Pareek A, Dom R, Gupta J, Chandran J, Adepu V, Borse P.H. Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. *Materials*

with porous polyaniline. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(20): 11675-11685.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.115>

[18] Ashrafi S, Mousavi-Kamazani M, Zinatloo-Ajabshir S, Asghari A. Novel sonochemical synthesis of $Zn_2V_2O_7$ nanostructures for electrochemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(41), 21611-21624.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.166>

[19] Ghodrati M, Mousavi-Kamazani M, Zinatloo-Ajabshir S. $Zn_3V_3O_8$ nanostructures: Facile hydrothermal/solvothermal synthesis, characterization, and electrochemical hydrogen storage. *Ceramics International*. 2020; 46(18): 28894-28902.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.057>

[20] Salehabadi A, Salavati-Niasari M, Gholami T. Effect of copper phthalocyanine (CuPc) on electrochemical hydrogen storage capacity of $BaAl_2O_4/BaCO_3$ nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(22): 15308-15318.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.028>

[21] Yan SR, Gholami T, Amiri O, Salavati-Niasari M, Seifi S, Amiri M, Foong LK. Effect of adding TiO_2 , SiO_2 and graphene on electrochemical hydrogen storage performance and coulombic efficiency of $CoAl_2O_4$ spinel. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 828: 154353.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154353>

[22] Zinatloo-Ajabshir S, Mousavi-Kamazani M. Effect of copper on improving the electrochemical storage of hydrogen in CeO_2 nanostructure

[12] Rowlandson JL, Edler KJ, Tian M, Ting VP. Toward process-resilient lignin-derived activated carbons for hydrogen storage applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020; 8(5): 2186-2195.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05869>

[13] Broom DP, Webb CJ, Fanourgakis GS, Froudakis GE, Trikalitis PN, Hirscher M. Concepts for improving hydrogen storage in nanoporous materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(15): 7768-7779.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.224>

[14] Hirscher M, Yartys VA, Baricco M et al. Materials for hydrogen-based energy storage—past, recent progress and future outlook. *Journal of Alloys and Compounds*. (2020); 827: 153548.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>

[15] Sangsefidi FS, Salavati-Niasari M. $Fe_2O_3-CeO_2$ ceramic nanocomposite oxide: characterization and investigation of the effect of morphology on its electrochemical hydrogen storage capacity. *ACS Applied Energy Materials*. 2018; 1(9): 4840-4848.

<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00907>

[16] Morassaei MS, Salehabadi A, Amiri O, Salavati-Niasari M, Akbari A. Unveiling the synthesis of $CuCe_2(MoO_4)_4$ nanostructures and its physico-chemical properties on electrochemical hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 826: 154023.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154023>

[17] Liu H, Liu W, Sun Y, Chen P, Zhao J, Guo X, Su Z. Preparation and electrochemical hydrogen storage properties of $Ti_{49}Zr_{26}Ni_{25}$ alloy covered

fabricated by a simple and surfactant-free sonochemical pathway. *Ceramics International*. 2020; 46(17): 26548-26556.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.121>

[23] Sangsefidi FS, Salavati-Niasari M, Ghasemifard M, Shabani Nooshabadi M. Study of hydrogen storage performance of ZnO-CeO₂ ceramic nanocomposite and effect of various parameters to reach the optimum product. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018; 43(51): 22955-22965.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.082>

[24] Masjedi-Arani M, Salavati-Niasari M. Novel synthesis of Zn₂GeO₄/graphene nanocomposite for enhanced electrochemical hydrogen storage performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(27): 17184-17191.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.118>

[25] Siahmansouri M, Mousavi-Kamazani M. Photocatalytic desulfurization of thiophene under visible light by hollow flower-like Ni_xZn_{2-x}V₂O₇/WO₄ nanostructures. *Ceramics International*. 2021; 47(19): 27241-27250.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.146>

[26] Azlina HN, Hasnidawani JN, Norita H. Synthesis of SiO₂ nanostructures using sol-gel method. *Acta Physica Polonica A*. 2016; 129: 842-844.

<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.842>



Synthesis and characterization of ZnO/CeO₂/SiO₂ nanostructures by sol-gel method for electrochemical hydrogen storage

Amir Hossein Reihani, Mehdi Mousavi-Kamazani*

Department of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University, Semnan, Iran

Abstract: In this study, SiO₂, CeO₂/SiO₂, ZnO/SiO₂, and ZnO/CeO₂/SiO₂ nanostructures were synthesized by sol-gel method in two ways using TEOS, cerium nitrate, and zinc nitrate as precursors. In the first method, salts were added at the end, but in the second method, TEOS was added at the end. With the difference in the order of adding materials, the distribution of materials in the composites and the size of the particles changed significantly. The best conditions in terms of material composition and particle size were for the ZnO/CeO₂/SiO₂ nanocomposite synthesized by the second method. EDS, FT-IR, FESEM, BET, and XRD analyzes were performed for the samples to confirm the formation of the expected nanostructure. Finally, the ZnO/CeO₂/SiO₂ nanocomposite synthesized by the second method was evaluated to determine the electrochemical hydrogen storage capacity. With the chronopotentiometric method, its hydrogen storage capacity was recorded as 708.75 mAh/g, which is a significant amount compared to the reported capacities. The comparison of this number with the storage capacity of silica and ceria nanostructures also shows the constructive effect of these materials on each other. According to the results, the second synthesis method is a more suitable method for making these nanomaterials for electrochemical hydrogen storage.

Keywords: Nanostructure, Sol-gel, Zinc/Ceria/Silica, Hydrogen storage, Chronopotentiometry