

Improving hydrogen storage in cobalt/carbon nanotube nanocomposites using cold helium plasma irradiation

Azadeh Barjasteh**, Maryam Malmir, Fariba Mousavi, Somayeh Alibeigi, Fatemeh Bazvand

Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Lorestan University, Khorramabad, Iran

Received: 13.03.2024 Final revised: 17.05.2024 Accepted: 20.05.2024

Doi: [10.22055/jrmb.2024.19409](https://doi.org/10.22055/jrmb.2024.19409)

Abstract

In this article, we investigate the radiation of cold plasma composed of helium gas on the amount of hydrogen storage in cobalt/carbon nanotube nanocomposite. For this study, the solution is divided into two parts, one part of which does not receive any radiation from the plasma. For the other part, before the layers are deposited, a cold plasma consisting of helium gas is applied to the suspension consisting of multi-walled carbon nanotubes. and we irradiate cobalt salt for 30 seconds, then we address the layers by electrochemical method. The results show that plasma treatment even in a short period like 30 seconds increases the hydrogen desorption capacity by creating defects and active groups on the surface of nanotubes that are favorable for hydrogen storage.

Keywords: Cold plasma; Hydrogen storage; Cobalt and Carbon nanotube composite

*Corresponding Author: barjasteh.a@lu.ac.ir



بهبود ذخیره‌سازی هیدروژن در نانوکامپوزیت‌های کبالت/نانولوله کربنی با

استفاده از تابش پلاسما سرد هلیوم

آزاده برجسته*، مریم مال میر، فریبا موسوی، سمیه علی بیگی، فاطمه بازوند

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران

دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۲۳ ویرایش نهایی: ۱۴۰۲/۰۲/۲۸ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۳۱

Doi: [10.22055/jrmb.2024.19409](https://doi.org/10.22055/jrmb.2024.19409)

چکیده

در این مقاله به بررسی تابش پلاسما سرد تشکیل شده از گاز هلیوم روی میزان ذخیره‌سازی هیدروژن در نانوکامپوزیت کبالت/نانولوله کربنی می‌پردازیم. برای این مطالعه، محلول را به دو بخش تقسیم کرده که یک بخش آن هیچ تابشی از پلاسما را دریافت نمی‌کند و برای بخش دیگر قبل از لایه‌نشانی لایه‌ها، پلاسما سرد تشکیل شده از گاز هلیوم را روی سوسپانسیون متشکل از نانولوله‌های کربنی چند دیواره و نمک کبالت به مدت ۳۰ ثانیه تابش می‌کنیم سپس لایه‌ها را به روش الکتروشیمیایی لایه‌نشانی می‌کنیم. نتایج نشان می‌دهند که تیمار پلاسما حتی در یک بازه زمانی کوتاه مانند ۳۰ ثانیه ظرفیت واجذب هیدروژن را از طریق ایجاد نقص و گروه‌های فعال روی سطح نانولوله‌ها که برای ذخیره‌سازی هیدروژن مطلوب هستند، افزایش می‌دهد.

کلیدواژگان: پلاسما سرد، ذخیره‌سازی هیدروژن، نانوکامپوزیت‌های کبالت/نانولوله کربنی

مقدمه

سوختی مبتنی بر هیدروژن بهترین جایگزین برای منابع سوختی هستند زیرا بدون زحمت تولید می‌شوند، چگالی انرژی بالایی دارند، و می‌توانند به راحتی به اشکال دیگر انرژی برای مثال سوخت مناسب برای حمل و نقل تبدیل شوند [۱-۳]. در این پیل‌های سوختی، الکتریسیته از ترکیب هیدروژن و اکسیژن تولید می‌شود که منبع انرژی پاک و بدون آلاینده‌های هوا است، زیرا تنها محصول جانبی این پیل‌های سوختی آب است. در حالی که هیدروژن یک سوخت مؤثر است و می‌توان آن را با سوخت‌های فسیلی جایگزین

یکی از موضوعات اساسی در توسعه اقتصادی کشورها، انرژی پاک و پایدار است که دلیل آن افزایش نیاز به انرژی به دلیل رشد جمعیت است. رشد جمعیت جهان و استفاده روزافزون از منابع انرژی طبیعی مانند سوخت‌های فسیلی، جهان را با کاهش جدی این منابع انرژی طبیعی و تغییرات اقلیمی مواجه کرده است. این مشکلات باعث افزایش نیاز به انرژی‌های پاک و پایدار می‌شود که با سوخت‌های فسیلی جایگزین می‌شوند. مطالعات در سال‌های اخیر نشان داده است که پیل‌های

* نویسنده مسئول: barjasteh.a@lu.ac.ir



فیزیکی دارند چرا که آنها مولکول‌های هیدروژن را تجزیه کرده و از بازترکیب حامل‌ها جلوگیری می‌کنند [۴،۱۱]. گزارش‌های مختلف نشان داده‌اند که هیدروژن را می‌توان در مکان‌های مختلف در نانولوله‌های کربنی مانند دیواره‌های بیرونی، محل‌های نقص و در فضای بین لایه‌های منفرد در نانولوله‌های چند دیواره یا کانال‌های لوله مانند مزوپور ذخیره کرد و در نتیجه ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های چند دیواره را افزایش داد [۱۲،۱۳]. مطالعات دیگر نشان داد که ذخیره هیدروژن نانولوله‌های کربنی را می‌توان با آرایش فلزاتی مانند Co، Fe، Ni و Ca افزایش داد [۱۴-۱۶] زیرا ابتدا برهم‌کنش کوباس [۱۷] باعث افزایش جذب مولکول‌های هیدروژن می‌شود و سپس مولکول‌های هیدروژن بر روی ذرات فلز جدا می‌شوند و در نتیجه هیدروژن اتمی به فضای بین لایه‌های کربنی در نانولوله‌های چند دیواره سرازیر می‌شود و در نتیجه ظرفیت جذب هیدروژن کامپوزیت نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد [۱۴،۱۸]. در سال ۲۰۱۰، گائو و همکاران نشان داد که تیمار با اکسیژن می‌تواند نقص‌هایی را روی نانولوله‌های کربنی ایجاد کند و آرایش آن‌ها با فلزاتی مانند Pd و Ni به‌عنوان کاتالیزور می‌تواند ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژنی آنها را به‌میزان قابل توجهی افزایش دهد [۱۹]. با توجه به ویژگی‌های پلاسما، به‌نظر می‌رسد که می‌توان از پلاسما فشار اتمسفری سرد برای افزایش عمر چرخه مواد مبتنی بر نانولوله‌های چند دیواره که توسط فلزات آرایش شده‌اند، از طریق جذب هیدروژن توسط نقص، ذرات نانو Co و ساخت گروه‌های حاوی اکسیژن استفاده کرد.

کرد، اما چالش‌هایی مانند عدم وجود روش‌های کارآمد و ارزان برای ذخیره‌برگشت‌پذیر هیدروژن و پیاده‌سازی تجاری آن وجود دارد [۴]. از این رو، در سال‌های اخیر، محققان روش‌های مختلفی برای ذخیره هیدروژن مانند فشار بالا (هیدروژن فشرده)، دمای پایین (هیدروژن مایع) و مواد جامد متخلخل را بررسی کرده‌اند [۵-۷]. دو روش اول از نظر تجاری ناکارآمد هستند، در حالی که روش آخر به‌دلیل ذخیره‌سازی با ظرفیت بالا، ایمنی، اثربخشی و سیستم ارزان، نتایج امیدوارکننده‌ای را نشان می‌دهد. مطالعات مختلف نشان داده است که مواد مبتنی بر کربن می‌توانند هیدروژن را در نتیجه اتصال فیزیکی بین اتم‌های هیدروژن و کربن ذخیره کنند [۸]. بنابراین، دفع هیدروژنی که به‌صورت فیزیکی به‌این مواد جذب شده است نیاز به انرژی فعال‌سازی بالایی دارد. این مواد همچنین دارای مساحت سطح بالا و هزینه تولید پایین بوده و در نتیجه قانون چاهین، مقدار هیدروژن ذخیره شده متناسب با سطح است [۹،۱۰]. نانولوله‌های کربنی موادی بر پایه کربن هستند که علاوه بر خواص ذکر شده، وزن کم و پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی برای ذخیره هیدروژن دارند. آنها به دو گروه اصلی تقسیم می‌شوند: نانولوله‌های کربنی تک جداره (SWCNT) و نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNT). در سال ۱۹۹۷، اولین مطالعه نانولوله‌های کربنی نشان داد که این ذرات به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان مانند ساختار قفس‌مانند، مساحت سطح بالا، رسانایی الکتریکی بالا و ساختار غیر متخلخل، ظرفیت ذخیره هیدروژن برگشت‌پذیر بالایی از طریق سازوکار جذب

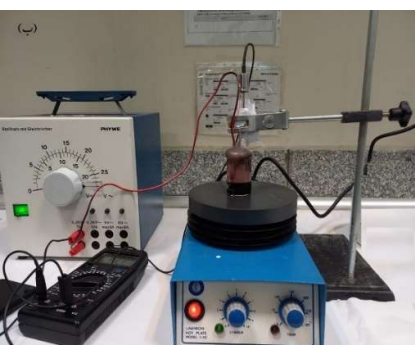
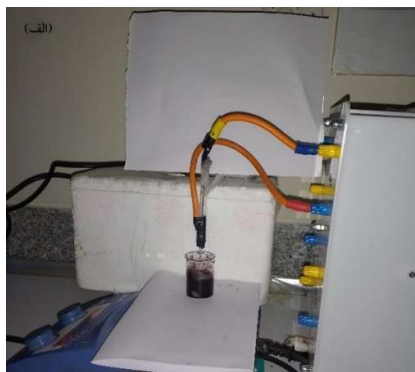
پلازما که چهارمین حالت ماده است از الکترون‌ها، یون‌ها، ذرات برانگیخته، رادیکال‌های آزاد، تابش UV و میدان‌های الکترومغناطیسی تشکیل شده است. بر اساس دمای ذرات، پلازما به دو گروه اصلی تقسیم می‌شود: پلاسمای حرارتی و پلاسمای غیر حرارتی. در پلاسمای حرارتی، دمای الکترون و یون تقریباً یکسان است ($T_e \approx T_{ion} \geq 10^4 K$) در حالی که در پلاسمای غیر حرارتی دمای الکترون بالاتر از دمای یون است (یون‌ها در دمای اتاق باقی می‌مانند) ($T_e (\approx 10^4 K) \gg T_{ion} (\approx 300 K)$). در حالی که مشکل اصلی پلاسمای حرارتی، دمای بالا و تحریک کم است، پلاسمای غیر حرارتی مانند جت‌های پلازما دمای پایین و تحریک بالایی دارند [۲۰]. بنابراین، پلاسمای غیر حرارتی به دلیل گزینش پذیری بالا در واکنش‌های شیمیایی پلازما و دمای پایین، به طور گسترده در کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۱-۲۳]. در این میان، یکی از گازهایی که به دلیل اشتعال راحت‌تر به عنوان گاز تغذیه کننده در تخلیه پلازما استفاده می‌شود، گاز He است. در این مقاله، از یک جت پلاسمای هلیوم قبل از رسوب لایه Co/MWCNT روی الکترودهای مس جهت بررسی اثر پلاسمای سرد هلیوم بر ذخیره‌سازی هیدروژن این الکترودها استفاده شد. با توجه به ویژگی‌های پلازما، انتظار می‌رود که تیمار پلاسمای سرد He با تغییر ویژگی‌های شیمیایی سطح نانوالکترودها (نانوکامپوزیت‌های Co/MWCNT) از طریق تشکیل ذرات واکنش‌پذیر مانند اکسیژن و ذرات فعال نیتروژن بر روی سطح، جذب هیدروژن را افزایش یابد.

خالص سازی

در این مطالعه برای دستیابی به نانولوله‌های چند دیواره خالص و عامل‌دار، عملیات سطحی نانولوله‌های چند دیواره خریداری شده از شرکت فاین نانو با خلوص بالای ۹۵٪ با استفاده از فراصوت (آلتراسونیک) در مخلوطی از اسید H_2SO_4/HNO_3 (نسبت حجمی ۱:۳) به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. این سازوکار اکسیداسیون شیمیایی باعث تولید گروه‌های حاوی اکسیژن در سطح نانولوله‌های چند دیواره و در نتیجه افزایش فعالیت‌های شیمیایی آنها می‌شود [۲۷-۲۴]. سپس نانولوله‌های چند دیواره به دست آمده چندین بار با آب دوبار تقطیر کاملاً شسته شدند تا به pH خنثی ۷ دست یابند. در نتیجه، گروه‌های عاملی کربوکسیلیک به سطح آنها متصل شدند و باعث شدند که آنها به طور یکنواخت در سوسپانسیون پراکنده شوند [۲۸، ۲۹].

آماده سازی الکترودها

روش رسوب الکتروشیمیایی برای ساخت نانوکامپوزیت Co/MWCNT بر روی فوم مس با منافذ به اندازه نانو و سطح کوچک (2×1 سانتی‌متر مربع) استفاده شد. برای انجام این سازوکار، محلول حمام الکتروشیمیایی متشکل از ۳۱۲ گرم بر لیتر $CoSO_4(H_2O)_2$ ، ۶۱۹ گرم بر لیتر NaCl، ۱۰۰ گرم بر لیتر H_3BO_3 ، ۰/۰۰۵ گرم بر لیتر CTAB و ۰/۰۰۵ گرم پودر نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده



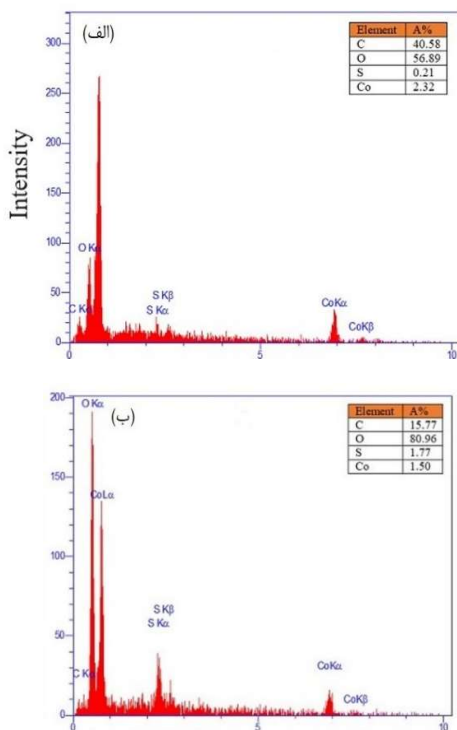
شکل ۱. الف: سوسپانسیون تحت تابش پلاسمایی و ب: رسوب الکتروشیمیایی سوسپانسیون روی فوم مس.

اندازه‌گیری ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن

در این مطالعه، روش کرونیپتانسیومتری برای انجام تمام آنالیزهای شیمیایی با استفاده از سلول‌های سه الکترودی به‌کار گرفته شد. پلاتین، $Ag/AgCl$ و $Co/MWCNT$ به‌ترتیب به‌عنوان الکترودهای شمارنده، مرجع، و کار (مواد آند فعال) در نظر گرفته شدند و مایعی متشکل از KOH شش مولار در صد میلی‌لیتر آب دیونیزه به‌عنوان الکترولیت استفاده شد. در این روش، یک جریان ثابت (۱ میلی‌آمپر) بین الکترودهای کار و شمارنده اعمال شد و پتانسیل حاصل در برابر الکترود مرجع به‌عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری شد. در نهایت، خواص جذب/واجذب

توسط اولتراسونیک به‌مدت ۳ ساعت در دمای $70^\circ C$ درجه سانتیگراد و در دمای اتاق به‌مدت ۳۰ دقیقه همگن شدند. برای بررسی اثر پلاسمای فشار اتمسفری سرد (CAP) بر ذخیره هیدروژن الکترودهای تهیه شده، سوسپانسیون‌ها را به ۲ گروه تقسیم کرده که گروه اول بدون تابش پلاسما و گروه دوم $30^\circ C$ ثانیه تحت تابش پلاسمای سرد هلیوم قرار گرفتند. جت پلاسمای هلیوم از سیم تنگستن ساخته شده در مرکز یک سیلندر کوارتز به‌عنوان دی‌الکتریک و یک نوار مس به‌عنوان الکترود بیرونی استفاده شد و در ولتاژ مربعی ۵ کیلو ولت و فرکانس ۲۰ کیلوهرتز با سرعت جریان گاز یک لیتر در دقیقه مشتعل شد. فاصله بین نازل جت پلاسما و سطح محلول نیز حدود ۲ سانتی‌متر تعیین شد. برای اطمینان از رسیدن ذرات پلاسما به تمام قسمت‌های سوسپانسیون، سوسپانسیون در حین دریافت پلاسما در دمای $25^\circ C$ سانتیگراد، با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت 300 دور در دقیقه همگن شد. سپس، سوسپانسیون بهبود یافته توسط پلاسما برای فرآیند رسوب الکترودها مورد استفاده قرار گرفت. فرآیند رسوب الکتروشیمیایی با استفاده از صفحه پلاتین به‌عنوان کاتد و فوم مس به‌عنوان آند انجام شد که با یک شکاف یک سانتی‌متری از هم جدا شده‌اند. چگالی جریان پنج میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان لایه‌نشانی پنج دقیقه بوده است. در نتیجه، نانوکامپوزیت $Co/MWCNT$ روی فوم مس به‌عنوان الکترودهای کار به‌دست آمد. شکل ۱ الف و ب به‌ترتیب دستگاه‌های پلاسما و رسوب الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد.

برای بررسی اثر تابش پلاسما بر ترکیب عنصری نانوکامپوزیت‌های Co/MWCNT و نسبت استوکیومتری محصولات، از آنالیز EDX استفاده شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. آنالیز EDX برای نمونه‌های الف: بدون تابش پلاسما و ب: تحت ۳۰ ثانیه تابش پلاسما.

همان‌طور که در این شکل می‌بینیم، در مقایسه با نمونه بدون تیمار پلاسما، نمونه تیمار شده با پلاسمای He دارای درصد کمتری از عناصر کربن و کبالت هستند در حالی که دارای درصد اکسیژن بالاتری هستند. این می‌تواند به دلیل برهم‌کنش متفاوت بین گونه‌های فعال پلاسما و محلول باشد زیرا این گونه‌های واکنش دهنده، محلول را قبل از رسوب لایه روی سطح الکتروود فعال می‌کنند. این نتیجه بیان می‌کند که ۳۰ ثانیه تابش با پلاسمای He باعث ایجاد مقدار گروه‌های عاملی حاوی

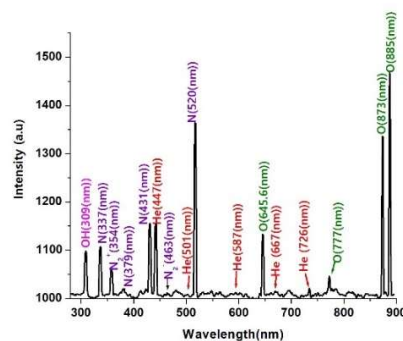
الکتروشیمیایی الکتروودهای کار برای پانزده سیکل اول انجام شد و ظرفیت ذخیره سازی الکتروودهای کار با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد [۳۰].

$$C (mAhg^{-1}) = \frac{I (mA) \times t (h)}{m (g)} \quad 1$$

که در این رابطه I جریان ثابت (یک میلی آمپر)، t زمان تخلیه (زمان واجذب)، و m جرم ماده فعال (در این مطالعه جرم نانوکامپوزیت کبالت/نانولوله کربنی است) است. در واقع در این آنالیز جریان ثابت مثبت یک میلی آمپری بین الکتروود کار (یعنی نمونه مورد بررسی، که اینجا نانوکامپوزیت نانولوله کربنی/کبالت هست) و الکتروود شمارنده (الکتروود پلاتین) اعمال می‌شود تا هیدروژن‌های یونی از محلول الکتروولیت (پتاسیم هیدرواکساید شش مولار) جذب شوند و پس از اشباع نمونه از هیدروژن، جریان منفی یک میلی آمپری اعمال می‌شود تا نمونه، هیدروژن‌های جذب شده را به محلول الکتروولیت بازگرداند، هر جذب و واجذب یک سیکل را تشکیل می‌دهند و در این مطالعه پانزده سیکل مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت تغییرات پتانسیل بین الکتروود کار و الکتروود رفرنس (الکتروود نقره/کلرید نقره)، ثبت می‌شود، در خروجی، یک نمودار پتانسیل برحسب زمان خواهیم داشت، که تغییرات پتانسیل نمونه مورد بررسی در هنگام واجذب برحسب زمان را نشان می‌دهد. هر چه نمونه دیرتر واجذب (تخلیه از هیدروژن) شود، نمونه بهتری جهت کاربردهای باتری و ذخیره‌سازی هیدروژن است. در این مطالعه، تأثیر تابش پلاسما بر ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن نانوکامپوزیت‌های Co/MWCNTs بررسی شده است.

نقص‌ها که مکان‌های پر انرژی هستند، برای اتصال گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مانند O-H، C-O، C-O-N مناسب هستند که حضور گروه‌های عاملی اکسیژن قبلاً در تصاویر EDX نشان داده شده در شکل ۲ تأیید شده است [۳۱]. به‌طور کلی، گروه‌های عاملی از طریق دو فرآیند اصلی ظرفیت ذخیره هیدروژن نانولوله‌ها را افزایش می‌دهند: ۱: ایجاد منافذ در ابعاد نانومتری به دلیل افزایش سطح و ایجاد چاه‌های پتانسیل عمیق و ۲: اتصال با عناصری که می‌توانند برهم‌کنش هیدروژنی را افزایش دهند [۳۲-۳۴]. برای بررسی تغییرات ساختار نمونه‌های تیمار شده با جت پلاسما، از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) دستگاه X/Pert Pro استفاده کردیم که در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. شکل ۴ طیف XRD نانولوله‌های کربنی خالص جهت مقایسه با طیف‌های شکل ۵ مربوط به نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی/کبالت آمده است. اضافه شدن قله‌های کبالت در شکل ۵ نشانه تشکیل کامپوزیت کبالت/نانولوله کربنی است. تمام قله‌های پراش کبالت مطابق با کبالت شش وجهی هستند. شکل ۵ الف، الگوی XRD نمونه بدون تیمار پلاسما را نشان می‌دهد و تشکیل نانوکامپوزیت Co/MWCNT را با ظهور قله‌های کربن و کبالت شش وجهی تأیید می‌کند. بالاترین قله در این شکل به قله نانولوله کربنی شش وجهی نسبت داده می‌شود. همان‌طوری که قابل مشاهده است با تابش پلاسما شدت قله‌های کبالت و کربن به‌خاطر فعال شدن محلول توسط ذرات حاضر در پلاسما کاهش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً در شکل ۳ نشان داده شده است، پلاسما از ذرات واکنش پذیر

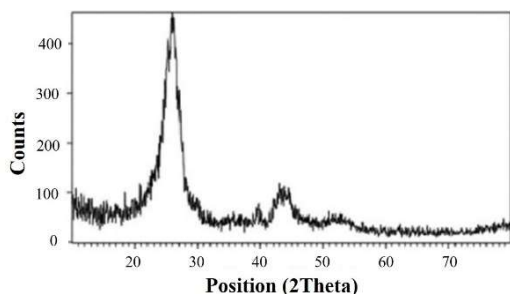
اکسیژن بر روی الکترودها می‌شوند، این گروه‌های عاملی آبدوستی و ذخیره بار الکترودهای حاوی نانولوله کربنی چند دیواره را افزایش می‌دهند و مکان‌های فعالی روی آنها ایجاد می‌کنند که برای افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن مطلوب است [۳۱]. برای داشتن بیش‌تر در مورد ذرات فعال موجود در جت پلاسما He، از طیف سنجی نشر نوری اندازه‌گیری شده توسط طیف سنج ISTA-UV استفاده شد. جهت طیف سنجی، نوک فیبر نوری توسط یک پایه مستقیماً در مقابل نازل پلاسما قرار گرفت تا پس از ایجاد پلاسما، طیف نشری را ثبت کند. طیف ورودی به فیبر نوری توسط نرم افزار (UV-vis-NIR) نصب شده روی کامپیوتر به‌صورت نشان داده شده در شکل ۳ ظاهر می‌شود.



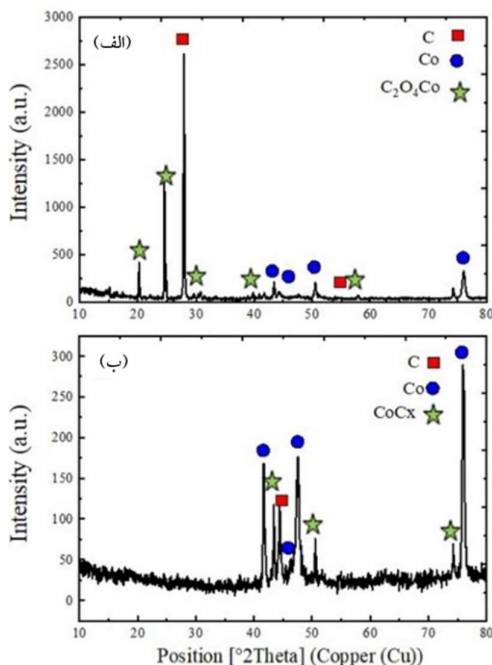
شکل ۳. طیف تولید شده توسط جت پلاسمایی هلیوم.

همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد، رادیکال‌های هیدروکسیل و همچنین گونه‌های واکنش‌پذیر He، نیتروژن و اکسیژن شناسایی شده‌اند. این گونه‌های واکنش‌پذیر از طریق تعامل با محلول، گونه‌های واکنش‌پذیر دیگری را تولید می‌کنند که می‌توانند در دیواره‌های نانولوله‌های کربنی نقص ایجاد کنند. این

تا بار را از طریق واکنش‌های برگشت‌پذیر سطحی ذخیره کنند تا فرآیند شبه‌خازنی را انجام دهند و به این ترتیب ظرفیت الکتروود را افزایش دهند [۴۳-۴۵]. با مقایسه نتایج به دست آمده از EDX و XRD (شکل‌های ۲ و ۵)، می‌توان تطابق بین کاهش گونه‌های کبالت و کربن را به دلیل اتصال گروه‌های حاوی اکسیژن به نانولوله‌ها مشاهده کرد.



شکل ۴. آنالیز XRD نانولوله‌های کربنی خالص چند دیواره.



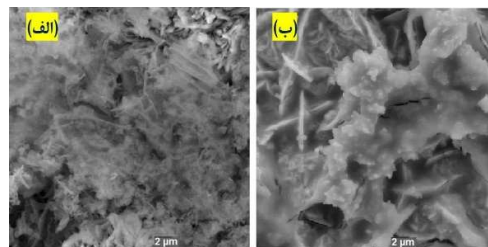
شکل ۵. آنالیز XRD نمونه‌های کامپوزیت نانولوله کربنی/کبالت الف:

بدون تابش پلاسما و ب: ۳۰ ثانیه تابش با پلاسما هلیوم.

مختلفی همچون ذرات فعال اکسیژن، نیتروژن و هلیوم ساخته شده است که در تماس با محلول آبی، ذرات واکنش‌پذیر دیگری را تولید می‌کنند. در تماس با محلول آبی، ذرات واکنش‌پذیر با عمر طولانی مانند O_3 ، H_2O_2 ، NO_2^- و NO_3^- و ذرات واکنش‌پذیر با عمر کوتاه مانند OH ، NO ، $ONOO^-$ تولید می‌شوند [۳۵،۳۶]. ذرات واکنش‌پذیر با عمر طولانی از چند دقیقه تا چند روز در محلول باقی می‌مانند در حالی که ذرات با عمر کوتاه از یک نانوثانیه تا چند ثانیه باقی می‌مانند و به سرعت واکنش نشان می‌دهند تا ذرات دیگری با عمر طولانی‌تر را تولید کنند [۳۷،۳۸]. این ذرات با ساختن گروه‌های اکسیژن روی سطح نانولوله‌های کربنی، خواص فیزیکی و شیمیایی نانولوله‌های کربنی را تغییر می‌دهند. گزارش‌های مختلف نشان داده‌اند که تیمار با پلاسما، خواص فیزیکی-شیمیایی محلول تیمار شده مانند چگالی، غلظت گونه‌های فعال، پتانسیل کاهش اکسیداسیون و رسانایی افزایش می‌یابد [۳۹-۴۱]. همچنین، همان‌طور که در شکل ۵ب مشاهده می‌شود، در نمونه با تیمار پلاسما ۳۰ ثانیه، به دلیل اینکه گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن فعال در ساختار نانولوله‌های کربنی چند دیواره وارد می‌شوند، کربن به جای نانولوله در یک فاز مکعبی ظاهر می‌شود [۴۲]. همان‌طور که در مرجع [۴۰] نشان داده شد، با تابش پلاسما، مقدار گروه‌های اکسیژن و نیتروژن به طور قابل توجهی در محلول افزایش می‌یابد. این گروه‌های عاملی از طریق برهم‌کنش با رادیکال‌های OH در محلول آبی به نانولوله‌های کربنی چند دیواره اضافه می‌شوند و به نانولوله‌های کربنی اجازه می‌دهند

نمودار پتانسیل برحسب زمان است، که با استفاده از رابطه ۱، داده‌های محور افقی را در میزان جریان واجذب (یک میلی آمپر) ضرب کرده و به وزن ماده فعال تقسیم می‌کنیم تا پتانسیل برحسب میلی آمپر ساعت بر گرم (mAhg^{-1}) به دست آید. به این ترتیب ظرفیت واجب نمونه محاسبه و گزارش شد. هر چه این ظرفیت بیشتر باشد نمونه قابلیت بالاتری جهت کاربردهای ذخیره‌سازی هیدروژن دارد. با افزایش تعداد چرخه‌ها برای هر نمونه در نظر گرفته شده، می‌توان افزایش ظرفیت واجذب را مشاهده کرد. به‌عنوان مثال، در شکل ۷ الف سیکل پانزدهم به دلیل افزایش مکان‌های فعال شده برای جذب یون‌های هیدروژن، ظرفیت واجذب بیشتری نسبت به سیکل اول از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۷ قابل مشاهده است، ظرفیت واجذب هیدروژن برای نمونه‌هایی که تابش پلاسما را به مدت صفر و ۳۰ ثانیه دریافت کرده‌اند به ترتیب، ۶۷۱۱ و ۸۰۰۰ میلی آمپر ساعت بر گرم می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که تیمار پلاسمایی نمونه‌ها از صفر تا ۳۰ ثانیه ظرفیت جذب و در نتیجه ظرفیت واجذب هیدروژن را افزایش می‌دهد. افزایش ظرفیت واجذب با دریافت تابش پلاسما می‌تواند به دلیل ایجاد مکان‌های جدید مانند گروه‌های حاوی اکسیژن و شکستن تجمع نانولوله‌های کربنی باشد که برای جذب هیدروژن مطلوب هستند. در نتیجه، تابش پلاسما روی نانوکامپوزیت Co/MWCNT می‌تواند آن را به یک ماده مطلوب برای کاربردهای ذخیره‌سازی هیدروژن تبدیل کند.

شکل ۶ الف و ب تجزیه و تحلیل SEM نانوکامپوزیت‌های Co/MWCNTs را قبل و بعد از دریافت تابش پلاسما نشان می‌دهد. این شکل‌ها در واقع ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها را نشان می‌دهند.



شکل ۶. تصویر SEM کامپوزیت Co/MWCNTs الف: بدون تابش پلاسما و ب: ۳۰ ثانیه دریافت تابش با پلاسما هلیوم.

همان‌طور که در این شکل می‌بینیم، دریافت تابش پلاسما باعث شکسته شدن تجمعات نانولوله‌های کربنی در کامپوزیت می‌شود که عامل مهمی برای الکترودهای ابرخازنی است [۳۱]. در نهایت، برای بررسی اثر تابش پلاسما بر ذخیره‌سازی هیدروژن نانوکامپوزیت‌های Co/MWCNT، از آنالیز کروئوپتانسیومتری استفاده کردیم. همان‌طور که می‌دانیم، در طول فرآیند جذب، الکترون‌ها به سمت الکتروود کار حرکت می‌کنند و H^+ می‌تواند از طریق فرآیند جذب فیزیکی روی سطح الکتروود فعال جذب شود. در مقابل، در فرآیند واجذب، H^+ جذب شده روی سطح الکتروود فعال از سطح الکتروود خارج می‌شود [۴۶]. در نتیجه، هرچقدر هیدروژن بیشتری جذب شود ظرفیت واجذب بیشتری خواهیم داشت. شکل ۷ الف و ب رفتار واجذب نمونه‌های تیمار شده با پلاسما سرد He را در زمان‌های مختلف مانند صفر و ۳۰ ثانیه، در یک جریان ثابت ۱mA نشان می‌دهد. خروجی روش آنالیز کروئوپتانسیومتری رسم

گروه‌های عاملی اکسیژن، نقص‌هایی روی دیواره نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌شوند و شکل‌های شبکه مانند ایجاد می‌کنند در نتیجه شرایط بهتری برای جذب هیدروژن فراهم می‌شود.

مرجع‌ها

[1] H.M. Cheng, Q.H. Yang, C. Liu, Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, 39 (2001) 1447-1454. [doi:10.1016/S0008-6223\(00\)00306-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00306-7).

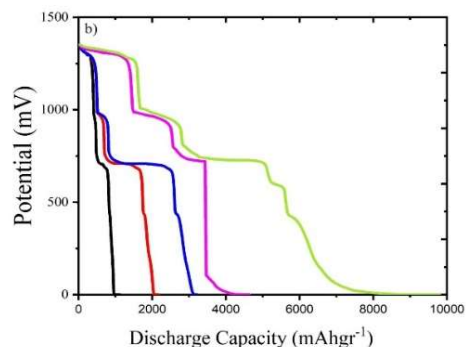
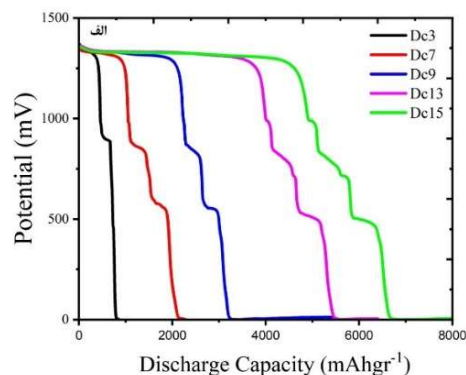
[2] B. Zohuri, Hydrogen energy: Challenges and solutions for a cleaner future, (2019) Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-93461-7>

[3] J.O. Abe, A. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 44 (2019) 15072-15086. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>

[4] S. ullah Rather, Preparation, characterization and hydrogen storage studies of carbon nanotubes and their composites: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 4653-4672. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.055>

[5] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications. *nature*, 414 (2001) 353-358. <https://doi.org/10.1038/35104634>

[6] A. Dillon, M. Heben, Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Applied Physics A*, 72 (2001) 133-142. <https://doi.org/10.1007/s003390100788>



شکل ۷. منحنی‌های ظرفیت تخلیه هیدروژن نانوکامپوزیت‌های Co/MWCNT الف: بدون تابش پلاسما و ب: تحت ۳۰ ثانیه تابش با پلاسما.

بحث و نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوکامپوزیت Co/MWCNT قبل از لایه‌نشانی با استفاده از یک جت پلاسما سرد هلیوم در فشار اتمسفر تحت ۳۰ ثانیه تابش قرار گرفت. نتایج نشان داد که تیمار پلاسما حتی در یک بازه زمانی کوتاه مانند ۳۰ ثانیه ظرفیت تخلیه هیدروژن را از طریق ایجاد نقص و گروه‌های عملکردی روی سطح نانولوله‌ها که برای ذخیره‌سازی هیدروژن مطلوب هستند، افزایش می‌دهد. با توجه به نتایج ما، تیمار با پلاسما سرد ظرفیت ذخیره‌سازی و در نتیجه ظرفیت واجذب هیدروژنی نمونه را افزایش می‌دهد، زیرا به دلیل تشکیل

- [15] A. Dhanya, N. Ranjan, S. Ramaprabhu, Hydrogen storage studies of Co, Fe, Fe₃C nanoparticles encapsulated nitrogen doped carbon nanotubes. *Energy Storage*, 5 (2023) e421. <https://doi.org/10.1002/est2.421>
- [16] M. Aghababaei, A.A. Ghoreyshi, K. Esfandiari, Optimizing the conditions of multi-walled carbon nanotubes surface activation and loading metal nanoparticles for enhanced hydrogen storage. *international journal of hydrogen energy*, 45 (2020) 23112-23121. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.201>
- [17] C. Chung, J. Ihm, H. Lee, Recent progress on Kubas-type hydrogen-storage nanomaterials: from theories to experiments. *Journal of the Korean Physical Society*, (662015) 1649-55. <https://doi.org/10.3938/jkps.66.1649>
- [18] R. Zacharia, S.-u. Rather, S.W. Hwang, K.S. Nahm, Spillover of physisorbed hydrogen from sputter-deposited arrays of platinum nanoparticles to multi-walled carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 43 (2007) 286-291. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.12.022>
- [19] L. Gao, et al., Hydrogen storage in Pd-Ni doped defective carbon nanotubes through the formation of CH_x (x= 1, 2). *Carbon*, 48 (2010) 3250-3255. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.015>
- [20] A. D'Angola, G. Colonna, E. Kustova, Thermal and Non-thermal plasmas at atmospheric pressure. *Frontiers in Physics*, 10 (2022) 39. <https://doi.org/10.3389/fphy.2022.852905>
- [21] M. Babaie, I. Bakoji, R. Erfani, A. Nourian. Nonthermal Plasma for Hydrogen Production. in EGU General Assembly
- [7] M. Hirscher, Handbook of hydrogen storage. *Topics in applied physics*, 12 (2010). DOI: [10.1002/9783527629800](https://doi.org/10.1002/9783527629800)
- [8] H. Lee, J. Ihm, M.L. Cohen, S.G. Louie, Calcium-decorated graphene-based nanostructures for hydrogen storage. *Nano letters*, 10 (2010) 793-798. <https://doi.org/10.1021/nl902822s>
- [9] B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, 43 (2005) 2209-2214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.037>
- [10] R. Chahine, T.K. Bose, Low-pressure adsorption storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, (1994) 161-4. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90121-X](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90121-X)
- [11] A.C. Dillon, et al., Carbon nanotube materials for hydrogen storage. *Proc. 2000 DOE/NREL Hydrogen program review*, (2000).
- [12] R. Ströbel, et al., Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of power sources*, 159 (2006) 781-801. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.047>
- [13] K. Atkinson, S. Roth, M. Hirscher, W. Grünwald, Carbon nanostructures: An efficient hydrogen storage medium for fuel cells. *Fuel Cells Bulletin*, 4 (2001) 9-12. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(01\)80733-1](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(01)80733-1)
- [14] A. Reyhani, et al., Hydrogen storage in decorated multiwalled carbon nanotubes by Ca, Co, Fe, Ni, and Pd nanoparticles under ambient conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 6994-7001. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(01\)80733-1](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(01)80733-1)

- [28] W. Lee, et al., Fabrication of carbon nanotube/copper hybrid nanoplatelets coated carbon fiber composites by thermal vapor and electrophoretic depositions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14 (2011) K37. DOI: [10.1149/1.3582354](https://doi.org/10.1149/1.3582354)
- [29] M. Uysal, et al., Production of Sn–Cu/MWCNT composite electrodes for Li-ion batteries by using electroless tin coating. *Thin Solid Films*, 572 (2014) 216-223. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.019>
- [30] M. Mohammadi, B. Khoshnevisan, Electrochemical hydrogen storage in EPD made porous Ni-CNT electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 10311-10315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.051> [Get rights and content](#)
- [31] E. Pajootan, et al., Plasma-functionalized multi-walled carbon nanotubes directly grown on stainless steel meshes as supercapacitor electrodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55 (2022) 194001. DOI: [10.1088/1361-6463/ac4fd8](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac4fd8)
- [32] J. Burrell, et al., Hydrogen storage in engineered carbon nanopores. *Nanotechnology*, 20 (2009) 204026. DOI: [10.1088/0957-4484/20/20/204026](https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/20/204026)
- [33] S. Patchkovskii, et al., Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102 (2005) 10439-10444. <https://doi.org/10.1073/pnas.0501030102>
- [34] Y. Ferro, F. Marinelli, A. Allouche, C. Brosset, Density functional theory investigation of H adsorption on the basal plane of boron-doped graphite. *The Journal of chemical physics*, 118 (2003) 5650-5657. <https://doi.org/10.1063/1.1556091>
- [35] B. Tarbová, et al., Fluorescence measurements of
Conference Abstracts. (2021). DOI: [10.5194/egusphere-egu21-16280](https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21-16280)
- [22] W. Li, et al., Non-thermal plasma assisted catalytic water splitting for clean hydrogen production at near ambient conditions. *Journal of Cleaner Production*, 387 (2023) 135913. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.135913>
- [23] I. Aminu, M.A. Nahil, P.T. Williams, Hydrogen production by pyrolysis–nonthermal plasma/catalytic reforming of waste plastic over different catalyst support materials. *Energy & Fuels*, 36 (2022) 3788-3801. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04186>
- [24] S. Varshoy, B. Khoshnevisan, M. Mohammadi, M. Behpour, Effect of pH on enhancement of hydrogen storage capacity in carbon nanotubes on a copper substrate. *Physica B: Condensed Matter*, 526 (2017) 143-148. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.05.053>
- [25] S. Tsang, P. Harris, M. Green, Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature*, 362 (1993) 520-522. <https://doi.org/10.1038/362520a0>
- [26] A. Kuznetsova, et al., Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports. *Chemical Physics Letters*, 321 (2000) 292-296. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00341-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00341-9)
- [27] A. Kuznetsova, et al., Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: NEXAFS and vibrational spectroscopic studies. *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 10699-10704. DOI: [10.1021/ja011021b](https://doi.org/10.1021/ja011021b)

- [41] C.-Y. Hou, T.-K. Kong, C.-M. Lin, H.-L. Chen, The effects of plasma-activated water on heavy metals accumulation in water spinach. *Applied Sciences*, 11 (2021) 5304. <https://doi.org/10.3390/app11115304>
- [42] W. Li, et al., Effect of hydroxyl radical on the structure of multi-walled carbon nanotubes. *Synthetic metals*, 155 (2005) 509-515. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.346>
- [43] H.D. Yu, J.-L. Meunier, S. Omanovic, Carbon nano-fiber forest foundation for ruthenium oxide pseudo-electrochemical capacitors. *Materials Advances*, 1 (2020) 215-227. <https://doi.org/10.1039/D0MA00023J>
- [44] D. Sridhar, J.-L. Meunier, S. Omanovic, Directly grown carbon nano-fibers on nickel foam as binder-free long-lasting supercapacitor electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, 223 (2019) 434-440. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.024>
- [45] A. Ilnicka, et al., Combined effect of nitrogen-doped functional groups and porosity of porous carbons on electrochemical performance of supercapacitors. *Scientific Reports*, 11 (2021) 18387. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97932-x>
- [46] R. Monsef, M. Ghiyasiyan-Arani, M. Salavati-Niasari, Design of magnetically recyclable ternary $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{EuVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites for photocatalytic and electrochemical hydrogen storage. *ACS Applied Energy Materials*, 4 (2021) 680-695. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02557>
- peroxynitrite/peroxynitrous acid in cold air plasma treated aqueous solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 (2019) 8883-8896. <https://doi.org/10.1039/C9CP00871C>
- [36] W.A. Pryor, Oxy-radicals and related species: their formation, lifetimes, and reactions. *Annual review of Physiology*, 48 (1986) 657-667. <https://doi.org/10.1146/annurev.ph.48.030186.003301>
- [37] P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova, M. Clupek, Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H_2O_2 and HNO_2 Plasma Sources Science and Technology, 23 (2014) 015019. DOI: [10.1088/0963-0252/23/1/015019](https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/1/015019)
- [38] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. (1987). <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- [39] K.F. Sergeichev, et al., Physicochemical properties of pure water treated by pure argon plasma jet generated by microwave discharge in the opened atmosphere. *Frontiers in Physics*, 8 (2021) 614684. DOI: [10.3389/fphy.2020.614684](https://doi.org/10.3389/fphy.2020.614684)
- [40] J. Liang, et al., Reactive oxygen and nitrogen species in $\text{Ar}^+ \text{N}_2^+ \text{O}_2$ atmospheric-pressure nanosecond pulsed plasmas in contact with liquid. *Physics of Plasmas*, 26 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5063707>