دانشکده فناوری‌های نوین

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته‌ی نانومهندسی شیمی

ذخیره سازی هیدروژن در نانولوله های کربنی

به کوشش:

نازنین رحیمی

استاد راهنما:

دکتر صمد صباغی

دکتر محمد حسین شیخی

دی ماه 90

بسم الله الرحمن الرحيم
بسم الله الرحمن الرحيم
بسم الله الرحمن الرحيم

به نام خدا

اظهارنامه

اینجانب **نازنین رحیمی** دانشجوی رشته‌ی **نانومهندسی شیمی** دانشکده **فناوری های نوین** اظهار می کنم که این پایان نامه حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته ام. همچنین اظهار می کنم که تحقیق و موضوع پایان نامه ام تکراری نیست و تعهد می نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آیین نامه مالکیت فکری و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: نازنین رحیمی

تاریخ و امضا: ۹۰/۱۰/۲۷

به نام خدا

ذخیره سازی هیدروژن در نانولوله های کربنی

به کوشش

نازنین رحیمی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه شیراز به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

نانومهندسی شیمی

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر صمد صباغی، استادیار بخش نانومهندسی شیمی (استاد راهنما و رئیس کمیته).....

دکتر محمد حسین شیخی، دانشیار بخش مهندسی الکترونیک (استاد راهنما).....

دکتر محمد مهدی درودمند، استادیار بخش شیمی.....

دکتر صدیقه زینلی، استادیار بخش نانومهندسی شیمی.....

دی ماه ۹۰

تقدیم به پدرم:

آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد،

تقدیم با بوسه بر دستان مادرم

و آموزگارانی که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کردند.

سپاسگزاری

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

اکنون که این پایان نامه به اتمام رسیده است بر خود فرض میدانم که مراتب قدردانی را از تمامی کسانی که مرا در به انجام رسانیدن این تحقیق یاری نمودند ابراز نمایم.

بی شک بدون محبتهای عمیق و حمایتهای بی‌ردیغ والدین گرامی ام و برادران عزیزم که در هر زمان و هرکجا از مسیر زندگی پشتیبان روحی و عاطفی من بوده‌اند، انجام این امر میسر نبود. دستشان را می‌بوسم و همیشه قدردان آنها خواهم ماند.

از اساتید ارجمندم آقای دکتر صمد صباغی که راهنمایی‌های ایشان در طول مراحل تحقیق راهگشای من بود و جناب آقای دکتر محمد حسین شیخی که شرایط لازم جهت انجام مراحل تحقیق را فراهم نمودند، کمال تشکر را دارم.

از استاد ارجمندم آقای دکتر محمد مهدی درودمند کمال سپاس و تشکر را دارم که در کلیه مراحل تحقیق در نهایت صبر و حوصله مرا در به نتیجه رساندن این تحقیق یاری رساندند.

همچنین لازم می‌دانم که تشکر خود را نسبت به راهنمایی‌ها و ارشادات ارزشمند سرکار خانم دکتر زینلی ، ابراز دارم.

همچنین از تمامی همکلاسان و دوستان عزیز و تمامی کسانی که در طول تحصیل همراه و همپای من بودند، سپاسگزاری می‌نمایم.

چکیده

ذخیره سازی هیدروژن در نانولوله ها کربنی

به کوشش

نازنین رحیمی

در این تحقیق ذخیره سازی الکتروشیمیایی گاز هیدروژن در یک ماده نانوکامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت و در این راستا جهت افزایش تخلخل و ایجاد فضاهای بیشتر، نانوذرات نیکل و پلاتین به روش رسوب گذاری الکتروشیمیایی روی سطح نانولوله های کربنی، رسوب داده شدند. همچنین به روش رسوب گذاری بدون اعمال جریان الکتریکی (Electroless Deposition) نیز نانوذرات نیکل روی سطح نانولوله های کربنی رسوب داده شدند و اثر الکتروکاتالیستی این نانوذرات بر روی رفتار الکترود بررسی گردید. جهت بررسی ذخیره سازی الکتروشیمیایی گاز هیدروژن از یک سیستم سه الکترودی، شامل الکترود کار (ماده نانوکامپوزیتی)، کمکی (فلز پلاتین) و مرجع (نقره-کلرید نقره، اشباع 3/0 مولار) استفاده گردید. در این تحقیق جهت ساخت الکترود کار، ماده میکرو هیبرید رزین کامپوزیتی با نانولوله های کربنی چند دیواره به نسبت 70-40 درصد وزنی مخلوط گردید. برتری این ماده نسبت به ماده‌های استفاده شده در تحقیقات گذشته حفظ طول عمر مفید و مساحت سطح بالای آن می باشد که موجب افزایش ظرفیت جذب گاز هیدروژن می شود.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	
1-1- هیدروژن	1
1-1-1- هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی	3
1-2- مقدمه ای بر نانوفناوری	6
1-3- مقدمه ای بر الکتروشیمی تجزیه	10
1-3-1- پیل های الکتروشیمیایی	11
1-3-2- تقسیم بندی پیل ها	13
1-3-3- پتانسیل الکترود	13
1-3-4- ولتامتری	14
1-3-5- کرونو آمپرومتری	16
1-3-6- ولتامتری با روبش خطی پتانسیل	17
1-3-7- ولتامتری چرخه ای	17
1-3-8- کرونوپتانسیومتری	18
1-4- موارد بررسی شده در این پایان نامه	19
فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته	20
2-1- مخازن هیدروژن پر فشار	21
2-2- مخازن هیدروژن مایع	23

2-3- مخازن آلیاژی جاذب هیدروژن 25
2-4- نانولوله های کربنی 26
2-4-1- رشد نانولوله به روش تخلیه قوس الکتریکی 28
2-4-2- رشد نانولوله به روش برش لیزری 29
2-4-3- تولید نانولوله کربنی به روش رسوب دهی بخار شیمیایی 29
2-5- جاذب های کربنی 31
2-5-1- بررسی جذب هیدروژن در مناطق مختلف نانولوله های کربنی 32
فصل سوم: روش تحقیق 45

3-1- دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات 45
3-2- الکترود مرجع 49
3-2-1- الکترود نقره/نقره کلرید 49
3-3- تهیه الکترود کار و راه اندازی سل الکتروشیمیایی 50
3-4- ولتامتری چرخه ای 51
3-5- رسوب گذاری الکتروشیمیایی نانوذرات نیکل و پلاتین 52
3-6- بررسی رفتار الکتروکاتالیستی نانوذرات نیکل 53
3-7- محاسبه سطح فعال و ضریب نفوذ گاز هیدروژن 53
3-8- کرونوآمپرومتری شارژ-دشارژ 54
3-9- کرونوپتانسیومتری 55
3-10- رسوب نانوذرات نیکل روی سطح نانولوله های کربنی چند دیواره به روش Electroless Deposition 55
3-11- تهیه الکترود 57

3-12- بررسی رفتار الکترود با استفاده از تکنیک طیف سنجی 57

امپدانس الکتروشیمیایی

فصل چهارم: بحث، بررسی و تحلیل داده ها 59

4-1- ولتامتری چرخه ای 59

4-2- رسوب گذاری الکتروشیمیایی نانوذرات نیکل 62

4-3- رسوب گذاری الکتروشیمیایی نانوذرات پلاتین 64

4-4- رسوب نانوذرات نیکل روی سطح نانولوله های کربنی به روش Electroless Deposition 66

4-5- پیش بینی مکانیسم واکنش 67

4-6- بررسی رفتار الکترود با استفاده از تکنیک طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) 70

4-7- محاسبه سطح فعال و ضریب نفوذ گاز هیدروژن 72

4-8- محاسبه ظرفیت ذخیره سازی گاز هیدروژن 76

4-9- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری 77

فصل پنجم: نتایج و پیشنهادات 78

5-1- نتایج 78

5-2- پیشنهادات 80

- فهرست منابع 81

- چکیده به زبان انگلیسی

فهرست جدول ها

عنوان و شماره **صفحه**

جدول شماره 1-1: مقایسه برخی ویژگی های هیدروژن با گاز طبیعی و بنزین 5

جدول شماره 2-1: مقادیر شبیه سازی شده سطح ویژه جذب در مناطق مختلف یک دسته لوله نانولوله کربنی 34

جدول شماره 3-1: مشخصات دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات μAUTOLAB TYPE III 48

شکل ها و تصویرها

عنوان **صفحه**

شکل شماره 1-1- شماتیک یک سیستم سه الکترودی 15

شکل شماره 2-1- ضخامت دیواره انواع مخازن گاز فشرده 21

شکل شماره 2-2- یک نمونه از جدیدترین مخازن هیدروژن مایع 24

شکل شماره 2-3- نانولوله تک دیواره زیگزاگ 27

شکل شماره 2-4- نانو لوله تک دیواره دسته صندلی 27

شکل شماره 2-5- نانولوله چنددیواره دسته صندلی 27

شکل شماره 2-6- نانولوله های کربنی 31

شکل شماره 2-7- چهار منطقه جذب گاز بر روی دسته از نانولوله های تک دیواره 32

شکل شماره 2-8- مکان های جذبی مختلف در نانولوله چند دیواره 33

شکل شماره 2-9- شبیه سازی واکنش بین نانولوله های کربنی و اتم های هیدروژن 33

شکل شماره 2-10- ظرفیت های جذب اندازه گیری شده تا سال 2003 35

شکل شماره 2-11- دیاگرام فازی هیدروژن 36

شکل شماره 2-13- ظرفیت ذخیره هیدروژن در آلیاژ فلز- نانولوله کربنی تک دیواره و آلیاژهای فلزی 41

شکل شماره 3-1- شماتیکی از دستگاه پتانسیواستات 46

شکل شماره 3-2- شماتیکی از یک دستگاه پتانسیواستات با سل 47

الکتروشیمیایی که با دو امپدانس جایگزین شده است.
شکل شماره 3-3- نمودار امپدانس صفحه مختلط 58
شکل شماره 4-1- ولتاموگرام های به دست آمده در سرعت های روبش 60
شکل شماره 4-2- روند تغییرات شدت جریان واجذب و شدت روبش 61
شکل شماره 4-3- ولتاموگرام نمک $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ در سرعت روبش $۵۰\ mV\ s^{-1}$ 62
شکل شماره4-4- بررسی تاثیر نانوذرات نیکل بر روی رفتار الکترود با استفاده از تکنیک تک پالسی 63
شکل شماره 4-5- بررسی تاثیر نانوذرات نیکل بر روی رفتار الکترود با استفاده از تکنیک دو پالسی 63
شکل شماره4-6- ولتاموگرام نمک $PtCl_4^{2-}$ در سرعت روبش $۵۰\ mV\ s^{-۱}$ 64
شکل شماره4-7- تاثیر نانوذرات پلاتین بر روی رفتار الکترود با استفاده از تکنیک دو پالسی 65
شکل شماره4-8- رابطه pH محیط و شدت جریان واجذب 65
شکل شماره4-9- ولتاموگرام مربوط به Ni-attached nanocomposite در سرعت روبش $۲۰\ mV\ s^{-1}$ 66
شکل شماره4-10- رابطه بین شدت جریان واجذب و سرعت روبش 67
شکل شماره 4-12- محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۰/۶- ولت در سرعت روبش $۲۰\ mV\ s^{-1}$ در طی فرآیند واجذب گاز هیدروژن 69
شکل شماره 4-13- دیاگرام های نایکوییست 70
شکل شماره 4-14- نمودارهای نایکوییست الکترود پلاتین دار شده 71
شکل شماره 4-15- دیاگرام های نایکوییست مربوط به روش Electroless Deposition 71
شکل شماره 4-16- ولتاموگرام $K_4Fe(CN)_6$ در محدوده پتانسیل ۰/۵- 73

تا ۰/۵+ ولت.

شکل شماره4 -17- کرونوآمپروگرام $K_4Fe(CN)_6$ در پتانسیل ۲/ + ولت 74

شکل شماره 4-18- نمودار $i\text{-}t^{-1/2}$ وابسته به شکل 4-17 74

شکل شماره 4-19- آمپروگرام محلول سود ۶ مولار 75

شکل شماره 4-20- نمودار $i\text{-}t^{-1/2}$ وابسته به شکل 4-22 75

شکل شماره 4-21- شکل 4-22 ظرفیت دشارژ الکترود در شدت جریان واجذب ۱/۵ میلی آمپر. 76

شکل شماره 4-22- تصویر TEM مربوط به رسوب نانوذرات نیکل روی سطح نانولوله های کربنی به روش Electroless Deposition 82

فصل اول

1- مقدمه

1-1- هیدروژن

هیدروژن با تشکیل ۷۵% از حجم ستارگان و کهکشان ها فراوان ترین و سودمندترین عنصر در جهان است. هیدروژن پس از هلیوم دارای دومین نقطه جوش و ذوب است. هیدروژن مایع دارای نقطه جوش کمتر از ۲۰ K+ است و جامد آن نقطه ذوبی کمتر از ۱۴ K+ در فشار اتمسفریک دارد. هیدروژن خالص بی بو، بی رنگ و بی مزه است. زمانی که هیدروژن به هر دلیلی از منبع ذخیره شده نشت کند قابل رویت نیست. هیدروژن سمی نیست اما وقتی جایگزین اکسیژن درهوا شود، می تواند باعث خفگی شود. هیدروژن به دلیل دارا بودن وزن اتمی بسیار کم نسبت به هر ماده ای دارای دانسیته خیلی کمی در دو حالت مایع و گاز است.

هر نوع سوخت وقتی به طور کامل با اکسیژن واکنش دهد، مقدار ثابتی انرژی آزاد می کند. این انرژی از طریق آزمایش و تعیین یک کمیت با نام ارزش گرمایی بالای سوخت[1] و ارزش گرمایی پایین[2] اندازه گیری شده است. اختلاف بین ارزش گرمایی بالا و ارزش گرمایی پایین را گرمای تبخیر گفته و نشان دهنده میزان انرژی مورد نیاز برای تبخیر یک سوخت مایع و تبدیل آن به سوخت گاز است.

[1] HHV
[2] LHV

برای اینکه آتش سوزی یا انفجار رخ دهد سه اصل سوخت، اکسیژن(مخلوط با سوخت به مقدار مناسب) و منبع احتراق مورد نیاز است. هیدروژن یک سوخت اشتعال پذیر است و زمانی که با اکسیژن ناشی از وارد شدن هوا به داخل مخزن هیدروژن یا نشت هیدروژن ترکیب شود قابل احتراق می شود. منبع احتراق می تواند جرقه، شعله و یا حرارت زیاد باشد.

با توجه به پایان پذیری و قیمت رو به رشد منابع انرژی فسیلی و نیز آلاینده های تولید شده ناشی از این سوخت ها، تلاش هایی جهت جایگزین کردن سوختی پاک به جای سوخت های فسیلی در حال انجام است. در این بین هیدروژن به سبب تنوع در روش های تولید، فراوانی مواد اولیه تولید و نیز عدم انتشار آلاینده در حین سوختن، بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

از جمله ویژگیهایی که هیدروژن را از سایر گزینه‌های مطرح سوختی متمایز می‌نماید، می‌توان به فراوانی، مصرف تقریبا منحصر به فرد، انتشار بسیار ناچیز آلاینده ها، برگشت‌پذیر بودن چرخه تولید آن و کاهش اثرات گلخانه‌ای اشاره نمود. سیستم انرژی هیدروژنی بدلیل استقلال از منابع اولیه انرژی، سیستمی دایمی، پایدار، فناناپذیر، فراگیر و تجدیدپذیر می‌باشد و پیش بینی می‌شود که در آینده‌ای نه چندان دور تولید و مصرف آن به عنوان حامل انرژی به سرتاسر اقتصاد جهانی سرایت نموده و اقتصاد هیدروژنی تثبیت می شود؛ با این وجود نباید انتظار داشت که هیدروژن در بدو ورود از نظر هزینه بتواند با سایر حاملهای انرژی رقابت نماید. عمل تبدیل انرژی شیمیایی موجود در هیدروژن به انرژی الکتریکی توسط پیل سوختی انجام می‌پذیرد که متناسب با کاربرد و خواص ساختاری آنها، پیل های سوختی خود به انواع مختلف تقسیم می‌شوند. در واقع اهمیت فناوری پیل سوختی در یک سیستم انرژی بر پایه هیدروژن (عصر هیدروژن) به گونه‌ای است که بسیاری آنرا به لوکوموتیو قطار توسعه عصر هیدروژن تشبیه نموده‌اند. علاوه بر فناوری پیل سوختی به عنوان مصرف کننده هیدروژن در عصر هیدروژن، فناوریهای تولید، ذخیره سازی، عرضه و انتقال هیدروژن نیز از اجزاء اصلی ساختار انرژی این عصر خواهند بود.

استفاده گسترده از هیدروژن به عنوان سوخت در بخش انرژی، نیاز به ایجاد زیرساخت های سیستم انرژی هیدروژنی دارد. این زیرساخت ها شامل، تولید، انتقال و توزیع، ذخیره سازی و در نهایت فناوری های تبدیل کننده هیدروژن به انرژی های مفید می باشند[۲-۱].

1-1-1- هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی

مولکول هیدروژن با فرمول شیمیایی H_2، گازی بی رنگ، بی بو و سبک است که از طریق فرآیندهای احتراق (موتورهای احتراق داخلی) و الکتروشیمیایی (پیل های سوختی) قابلیت تولید انرژی را دارد. هیدروژن به صورت مولکول آزاد در طبیعت موجود نیست اما به صورت ترکیب در بسیاری از مواد وجود دارد. بنابراین هیدروژن یک منبع انرژی اولیه نیست بلکه یک نوع حامل انرژی است. هیدروژن نسبت به سوخت های دیگر انرژی بیشتری در واحد جرم دارد و میزان آلاینده های ناشی از مصرف آن کمتر است. هیدروژن از طریق مسیرهای متنوعی تولید، منتقل و مصرف می شود اما مسیر نهایی، پیچیده و نسبت به سوخت های متداول پر هزینه تر است.

از آنجا که هیدروژن، مولکولی بسیار کوچک است، به راحتی در مواد نفوذ کرده و نشت می کند و به علت بی بو و بی رنگ بودن آن، تشخیص نشت هیدروژن دشوار است، اما به دلیل اینکه با هوا به سرعت مخلوط می شود، احتمال انفجار آن در محیط باز بسیار کم است. هیدروژن نسبت به متان بازه انفجاری گسترده تری دارد، اما متان در غلظت کمتری منفجر می شود. از این رو می توان هیدروژن را به عنوان سوختی ایمن نام برد. مهمترین عیب هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی، چگالی کم و متعاقبا محتوای حرارتی حجمی کم آن می باشد (حدود ۲۵درصد گاز طبیعی).

امروزه گاز هیدروژن برای استفاده در موتورهای احتراقی و وسایل نقلیه الکتریکی باتری دار مورد بررسی قرار گرفته است. هیدروژن در دما و فشار طبیعی، یک گاز است و به این علت، انتقال و ذخیره آن از سوخت های مایع دیگر، دشوارتر است. سامانه هایی که برای ذخیره هیدروژن توسعه یافته‌اند، عبارتند از: هیدروژن فشرده، هیدروژن مایع و پیوند شیمیایی میان هیدروژن و یک ماده ذخیره (برای مثال، هیدرید فلزات و نانوساختارهای کربنی وغیره.)[۳].

علیرغم اینکه تاکنون هیچ سامانه حمل و نقل و توزیع مناسبی برای هیدروژن وجود نداشته، اما توانایی تولید این سوخت از مجموعه متنوعی از منابع و خصوصیت پاک سوز بودن آن، هیدروژن را به سوخت جانشین مناسبی تبدیل کرده است. هیدروژن یکی از ساده‌ترین و سبک‌ترین سوخت های گازی است که در فشار اتمسفری و دمای جوی حالت گاز دارد. سوخت هیدروژن همان گاز خالص هیدروژن نیست، بلکه مقدار کمی اکسیژن و دیگر مواد را نیز با خود دارد. منابع تولید سوخت هیدروژن شامل گاز طبیعی، زغال سنگ، بنزین و الکل متیلیک هستند. فرآیند فتوسنتز در باکتری ها یا جلبک ها و یا شکافتن آب به دو عنصر هیدروژن و اکسیژن به کمک جریان الکتریسیته یا نور مستقیم خورشید از آب، روش های دیگری برای تولید هیدروژن هستند[۱۱-۳].

گاز هیدروژن می تواند هم از منابع اولیه تجدیدپذیر و هم از منابع تجدیدناپذیر تولید شود. امروزه تولید گاز هیدروژن از منابع تجدیدپذیر به سرعت مراحل توسعه و رشد خود را می پیماید. این در حالی است که تولید گاز هیدروژن از منابع تجدیدناپذیر به ویژه منابع فسیلی به علت محدود بودن این منابع روز به روز کاهش می یابد. گاز هیدروژن در اثر واکنش های تخمیری میکروارگانیسم های زنده، به ویژه باکتری ها و مخمرها روی بیوماس[1]، تولید می شود. بیوماس از منابع اولیه تجدیدپذیر است که از موادی مانند علوفه، ضایعات گیاهان و فضولات حیوانات به دست می آید. در روند تولید گاز هیدروژن، باکتری های بی هوازی با استفاده از پدیده تخمیر، مواد آلی و آب را به گاز هیدروژن تبدیل می کنند. در این واکنش ها منابع کربنی زیادی استفاده می شود که همگی از بیوماس تأمین می شوند. در طبیعت

[1] Biomass