بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه کاشان
پژوهشکده علوم و فناوری نانو

پایان‌نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته علوم و فناوری نانو

گرایش نانوفیزیک

عنوان:

ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با مس

استاد راهنما:

دکتر بهرام خوشنویسان

استاد مشاور:

دکتر محسن بهپور

توسط:

شکوفه ورشوی

شهریور ماه 1392

تاریخ : ۱۳۹۲/۰۶/۲۵
شماره: ۴۰۶۸۷۷
پیوست :

دانشگاه کاشان

مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

نام و نام خانوادگی دانشجو: **شکوفه ورشوی** شماره دانشجویی: ۹۰۳۱۵۲۰۰۱۰

رشته: **علوم و فناوری نانو** گرایش: **نانوفیزیک** پژوهشکده: **علوم و فناوری نانو**

عنوان پایان‌نامه: **" ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن در نانولوله های کربنی آلاییده شده با مس "**

این پایان‌نامه به مدیریت تحصیلات تکمیلی به منظور بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد ارائه می‌گردد. دفاع از پایان نامه در تاریخ ۹۲/۰۶/۲۳ مورد تأیید و ارزیابی هیأت داوران قرار گرفت و با نمره به عدد: ۱۹٫۷۵ به حروف: نوزده و هفتاد و پنج و درجه عالی به تصویب رسید.

اعضاء هیأت داوران

عنوان	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱.استاد راهنما:	دکتر بهرام خوشنویسان	دانشیار	
۲.استاد مشاور:	دکتر محسن بهپور	دانشیار	
۳.متخصص و صاحب نظر داخل دانشگاه:	دکتر مهرداد مرادی دکتر سید احسان روزبه	استادیار استادیار	
۴.نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه:	دکتر مهرداد مرادی	استادیار	

دکتر محمدرضا منصورنیا

مدیر تحصیلات تکمیلی

تقدیم به

روح پاک مادرم که دعای خیر او همیشه

بدرقه راهم بوده است.

تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند.

از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب " من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر اللّه عزّ و جلّ":

از استاد گرامی و بزرگوار، جناب آقای **دکتر بهرام خوشنویسان** که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده گرفتند؛

از استاد صبور و با تقوا، جناب آقای **دکتر محسن بهپور**، که زحمت مشاوره این پایان‌نامه را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی‌رسید؛

و از اساتید فرزانه و دلسوز، **جناب آقای دکتر احسان روزمه** و **دکتر مهرداد مرادی** که زحمت داوری این پایان‌نامه را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم. باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید؛

ودر آخر از دوست خوبم، خانم **معصومه محمدی** که در این پروژه همگام و همیار من بوده‌اند کمال تشکر را دارم و امیدوارم در تمام مراحل زندگی موفق و موید باشند.

چکیده

امروزه هیدروژن به علت بازدهی بالای انرژی و نقش اساسی آن در کاهش آلودگی هوا، به عنوان گزینه‌ی مناسبی جهت کاربرد در پیل‌های سوختی شناخته شده است. بنابراین اصلی‌ترین چالش در استفاده از هیدروژن، توسعه و گسترش یک روش ارزان، کارآمد و ایمن در ذخیره‌سازی آن می‌باشد.

در این پروژه ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی چند دیواره آلاییده با نانو ذرات مس، نیکل و همچنین نانولوله‌های کربنی که با روش‌های مختلف باردار شده‌اند و کربن اکتیو، به روش الکتروشیمیایی توسط دستگاه Sama 500 بررسی شده است. ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی به دو روش جذب مولکولی و جذب اتمی انجام می‌شود. در این پروژه ذخیره هیدروژن در نانولوله‌های کربنی به روش جذب اتمی و توسط اندازه‌گیری پتانسیواستات بررسی شده و عوامل موثر در میزان جذب، نظیر جریان و تعداد چرخه‌های جذب و واجذب و همچنین pHهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. نانولوله‌ها بر روی فوم مس که دارای خلل و فرج نانومتریک بوده به روش الکتروفورز (EPD) رسوب داده می‌شوند و به عنوان الکترود کار در یک سلول سه الکترودی با الکترولیت، محلول6 مولار هیدروکسید پتاسیم به کار گرفته می‌شوند. الکترودهای مرجع و شمارنده به ترتیب Ag/AgCl و پلاتین بوده‌اند. نشاندن ذرات مس و نیکل بر روی نانولوله‌های کربنی با روش آبکاری الکتریکی انجام گرفته است. با مقایسه‌ی نتایج آزمایش‌های مختلف در چرخه‌های مختلف جذب و واجذب مشاهده شده است که نانولوله‌های کربنی در جریان 4 میلی‌آمپر و با pH=5.4 دارای بیشینه ظرفیت واجذب 8400 میلی‌آمپر ساعت بر گرم می‌باشند.

کلمات کلیدی: نانولوله‌های کربنی، ذخیره هیدروژن، انباشت الکتروفورزی، آبکاری الکتریکی.

فهرست

عنوان **صفحه**

فصل اول: مباحث نظری 1

1-1 مقدمه 2

2-1 ساختار نانولوله‌های کربنی 3

3-1 ساخت نانولوله‌های کربنی 6

1-3-1 تخلیه قوس الکتریکی ۷

2-3-1 تبخیرلیزری ۸

3-3-1 نشست بخار شیمیایی ۱۰

4-1 ذخیره‌سازی هیدروژن 12

1-4-1 ذخیره‌سازی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی ۱۳

1-1-4-1 عامل‌دار شدن شیمیایی نانوتیوپ‌های کربنی 14

2-1-4-1 جذب شیمیایی هیدروژن در نانولوله‌های کربنی 15

3-1-4-1 مقایسه ظرفیت ذخیره هیدروژن در کربن فعال و نانولوله‌های مخلوط شده با مس 16

فصل دوم: وسایل، مواد و روش‌های انجام تحقیق 20

1-2 وسایل و مواد شیمیایی مورد نیاز 21

1-1-2 مواد شیمیایی مورد نیاز 21

2-1-2 وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز 21

2-2 تهیه الکترود 22

1-2-2 تهیه فوم مس 23

3-2 تهیه محلول6 مولار پتاسیم هیدروکسید 25

4-2 انباشت الکتروفورزی (EPD) 25

1-4-2 آماده‌سازی و مشخصه‌یابی محلول‌های مناسب برای EPD 26

2-4-2 انباشت الکتروفورزی نانولوله‌های کربنی 28

3-4-2 کاربردهای لایه‌های نانولوله کربنی تهیه شده بوسیله EPD 29

5-2 نشاندن نانولوله‌ها بر روی فوم مس 32

1-5-2 انباشت به کمک اسیدشویی 32

2-5-2 انباشت به کمک منیزیم نیترات 35

2-5-3 انباشت به کمک متیل تری اکتیل آمونیوم کلرید ۳۶

فصل سوم: نتایج و بحث 38

1-3 مقدمه.....39
2-3 اندازه‌گیری الکتروشیمیایی جذب نانولوله‌های کربنی.....41
3-3 اندازه‌گیری الکتروشیمیایی واجذب نانولوله‌های کربنی 42
4-3 اثر تکرار چرخه‌های جذب و واجذب بر روی ظرفیت ذخیره هیدروژن در نانولوله‌های کربنی.....42
5-3 اثر تکرار چرخه‌های جذب و واجذب بر روی ظرفیت ذخیره هیدروژن در کربن فعال..50
6-3 بررسی روند افزایش جریان بر روی ظرفیت ذخیره هیدروژن در نانولوله‌های کربنی ...53
7-3 بررسی اثر افزایش جریان بر روی ظرفیت ذخیره هیدروژن در کربن فعال 59
8-3 آلایش نانولوله‌های کربنی با مس و اثر آن بر روی ظرفیت ذخیره هیدروژن 61
1-8-3 اثر تکرار چرخه‌ها در میزان ظرفیت جذب و واجذب نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با مس.....۶۲
2-8-3 اثر افزایش جریان در میزان ظرفیت جذب و واجذب نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با مس.....۶۳
9-3 آلایش نانولوله‌های کربنی با نیکل و اثر آن بر روی ظرفیت ذخیره هیدروژن 64
1-9-3 اثر تکرار چرخه‌ها در میزان ظرفیت جذب و واجذب نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با نیکل.....65
2-9-3 اثر افزایش جریان در میزان ظرفیت جذب و واجذب نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با نیکل 66
10-3 ذخیره هیدروژن در فوم مس بدون حضور نانولوله‌های کربنی 67
11-3 مقایسه ظرفیت ذخیره هیدروژن در نانولوله‌های کربنی با زیر لایه مس و زیر لایه نیکل.....68
12-3 مقایسه ظرفیت ذخیره هیدروژن در نانولوله‌های کربنی چند دیواره با نانولوله‌های کربنی تک دیواره 69
13-3 مقایسه ظرفیت ذخیره هیدروژن در نانولوله‌های آلاییده شده با مس و نانولوله‌های آلاییده شده با نیکل 70
بحث و نتیجه‌گیری.....72

پیشنهادات 74

منابع ومآخذ.....76

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل 1-1: انواع مختلف نانولوله‌های کربنی: نانولوله چند دیواره (سمت راست) و نانولوله تک دیواره (سمت چپ) 4
شکل 1-2: ساختار یک صفحه گرافن که در آن بردارهای یکه گرافن و ارتباط بردار کایرال CH با بردارهای NA_1 و MA_2 را نشان میدهد 5
شکل 1-3: شماتیکی از انواع مختلف SWCNT: (A) دسته صندلی (B) زیگزاک (C) کایرال 6
شکل 1-4: طرح شماتیک یک دستگاه تخلیه قوس الکتریکی 8
شکل 1-5: طرح شماتیک از دستگاه تبخیر لیزری 9
شکل 1-6: تصویر TEM دستهای از نانولوله‌های تک دیواره، تولید شده با یک لیزر پیوسته و کاتالیزور (Ni/Y 2%:5/0) ----- 11
شکل 1-7: طرح شماتیک از دستگاه نشست بخار شیمیایی 12
شکل 1-8: مروری بر واکنش‌های مروری ممکن برای عاملدار کردن دیواره جانبی نانو لوله‌های کربنی 15
شکل 1-9: منحنی ظرفیت دشارژ الکترودهای CNT-CU,Cu, AC, AC-Cu بعد از 200 چرخه 18
شکل 1-10: عملکرد چرخهای الکترودهای CNT, Cu ,CNT-Cu ,AC, AC-Au 19
شکل 1-11: منحنی دشارژ الکترود AC-Cu از سیزدهمین چرخه تا 384مین چرخه 19
شکل 2-1: فوم آماده شده بعد از فرآیند COATING 23
شکل 2-2: (A) فوم مس آماده شده جهت EPD (B) تصویر SEM 24
شکل 2-3: تصویر شماتیکی از دستگاه انباشت الکتروفورزی نانولوله‌های کربنی 26
شکل 2-4: مشخصه‌یابی فیلمهای MWCNT بعد از خالص‌سازی 30
شکل 2-5: مشخصه‌یابی لایه‌های MWCNT تهیه شده به روش EPD 31
شکل 2-6: تصویر شماتیک از ساز و کار اکسایش نانولوله‌ها در مخلوطی از نیتریک اسید و سولفوریک اسید 34
شکل 2-7: نمودار XRD مربوط به نانولوله‌های کربنی اولیه (A) و نانولوله‌های کربنی اسید شویی شده (B). 35
شکل 2-8: تصویر SEM از نانولوله‌های رشد داده شده بوسیله EPD بر روی فوم مس به روش اسید شویی 35

شکل 2-9: تصویر SEM از نانولوله‌های رشد داده شده بر روی فوم مس 37
شکل 2-10: فوم مس بعد از فرآیند EPD 37
شکل 3-1: سمت راست: تصویری از دستگاه Sama، سمت چپ: طرح شماتیکی از روش کرونوپتاسیومتری در دستگاه Sama 40
شکل 3-2: نمودار ظرفیت جذب در نانولوله‌های کربنی توسط روش الکتروشیمی 41
شکل 3-3: نمودار ظرفیت واجذب در نانولوله‌های کربنی توسط روش الکتروشیمی 42
شکل 3-4: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف به وسیله روش اسیدشویی در pH=5.4 44
شکل 3-5: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف به وسیله روش اسیدشویی در pH=5.4 44
شکل 3-6: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف به وسیله روش اسید شویی در pH=4.3 45
شکل 3-7: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف به وسیله روش اسیدشویی درpH=4.3 46
شکل 3-8: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف به وسیله روش اسید شویی در pH=3.1 47
شکل 3-9: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف به وسیله روش اسید شویی در pH=3.1 48
شکل 3-10: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف با کمک نیترات منیزیم در نانولوله‌های خالص سازی شده 48
شکل 3-11: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف با کمک نیترات منیزیم در نانولوله‌های خالص‌سازی شده 49
شکل 3-12: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف با کمک ماده متیل تری اکتیل آمونیوم کلرید در نانولوله‌های اسید شویی شده 49
شکل 3-13: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف با کمک ماده متیل تری اکتیل آمونیوم کلرید در نانولوله‌های اسید شویی شده 50
شکل 3-14: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف درکربن فعال خالص 51
شکل 3-15: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف در کربن فعال خالص 52
شکل 3-16: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف درکربن

فعال ناخالص 52
شکل 3-17: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان یک میلی‌آمپر در چرخه‌های مختلف 53
شکل 3-18: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان‌های مختلف به وسیله روش اسید شویی در pH=5.4 54
شکل 3-19: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان‌های مختلف به وسیله روش اسید شویی در pH=5.4 55
شکل 3-20: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان‌های مختلف به وسیله روش اسید شویی در pH= 4.3. 55
شکل 3-21: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان‌های مختلف به وسیله روش اسید شویی در pH= 4.3 56
شکل 3-22: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان‌های مختلف به وسیله روش اسید شویی در pH=3.1 56
شکل 3-23: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان‌های مختلف به وسیله روش اسید شویی در pH=3.1 57
شکل 3-24: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان‌های مختلف با کمک نیترات منیزیم در نانولوله‌های کربنی خالص‌سازی شده 57
شکل 3-25: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان‌های مختلف با کمک نیترات منیزیم در نانولوله‌های کربنی خالص‌سازی شده 58
شکل 3-26: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان‌های مختلف با کمک ماده متیل تری اکتیل آمونیوم کلرید در نانولوله‌های اسیدشویی شده 58
شکل 3-27: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان‌های مختلف با کمک ماده متیل تری اکتیل آمونیوم کلرید در نانولوله‌های اسید شویی شده 59
شکل 3-28: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان‌های مختلف در کربن فعال خالص 60
شکل 3-29: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان‌های مختلف در کربن فعال خالص 60
شکل 3-30: نمودار ظرفیت جذب به ازای جریان‌های مختلف در کربن فعال ناخالص 61
شکل 3-31: نمودار ظرفیت واجذب به ازای جریان‌های مختلف در کربن فعال ناخالص 61
شکل 3-32: نمودار ظرفیت جذب در نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با مس در جریان یک میلی‌آمپر به ازای چرخه‌های مختلف 62
شکل 3-33: نمودار ظرفیت واجذب در نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با مس در جریان یک میلی‌آمپر به ازای چرخه‌های مختلف 63
شکل 3-34: نمودار ظرفیت جذب در نمونه‌های آلاییده شده با مس به ازای جریان‌های مختلف

64.....
شکل 3-35: نمودار ظرفیت واجذب در نمونه‌های آلاییده شده با مس به ازای جریان‌های مختلف.....64
شکل 3-36: نمودار ظرفیت جذب در نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با نیکل در جریان یک میلی‌آمپر به ازای چرخه‌های مختلف.....65
شکل3-37: نمودار ظرفیت واجذب در نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با نیکل در جریان یک میلی‌آمپر به ازای چرخه‌های مختلف.....66
شکل 3-38: نمودار ظرفیت جذب درنمونه‌های آلاییده شده با نیکل به ازای جریان‌های مختلف
66.....
شکل 3-39: نمودار ظرفیت واجذب درنمونه‌های آلاییده شده با نیکل به ازای جریان‌های مختلف.....67
شکل 3-40: نمودار ظرفیت واجذب فوم مس بدون حضور نانولوله‌های کربنی 68
شکل 3-41: نمودار ظرفیت واجذب نانولوله‌های کربنی چند دیواره به ازای جریان یک میلی‌آمپردر 5 چرخه.....68
شکل 3-42: نمودار ظرفیت واجذب در نمونه‌ای که به کمک منیزیم نیترات توسط روش الکتروفورزی بر روی فوم نیکل نشسته به ازای 5 چرخه.....69
شکل 3-44: نمودار ظرفیت واجذب نانولوله‌های کربنی تک دیواره در 5 چرخه به ازای جریان یک میلی‌آمپر.....70
شکل 3-44: نمودار ظرفیت جذب در نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با نیکل در جریان یک میلی‌آمپر به ازای چرخه‌های مختلف.....70

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول 2-1: محلول‌های مناسب برای EPD 27

جدول 2-2: مروری بر پارامترهای استفاده شده از EPD در مقالات 28