١٣٠٣٩٤

دانشگاه پیام نور ابهر

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته **شیمی تجزیه**

دانشکده علوم

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

مطالعه الکتروشیمیایی اثر افزودنی های باتری سرب- اسید بر الکتروسنتز نانو ذرات دیوکسید سرب

استاد راهنما:

دکتر حسن کرمی

نگارش:

عباس یعقوبی

۱۳۸۸/۱۱/-۶

۱۲ مرداد سال ۱۳۸۸

۱۳۰۳۹۴

دانشگاه پیام نور
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه آقای عباس یعقوبی تحت عنوان

مطالعه الکتروشیمیایی اثر افزودنی‌های باتری سرب–اسید بر الکتروسنتز نانو ذرات دی اکسید سرب

در تاریخ 88/5/12 توسط هیأت داوران زیر بررسی و با نمره ۱۹/۷۵ با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

1- استاد راهنما دکتر حسن کرمی	با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضاء
2- استاد داور دکتر فرهنگ میزانی	با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضاء
3- نماینده تحصیلات تکمیلی دکتر محمود پایه قدر	با مرتبه‌ی علمی استادیار	امضاء

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم **پدر و مادری** فداکار نصیبم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم چرا که این دو وجود پس از پروردگار مایه هستی ام بوده اند، دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر فراز و نشیب آموختند.

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

حال این برگ سبزی است تحفه درویش، تقدیم آنان....

سپاسگزار همچون معلمی هستم که اندیشیدن را به من آموخت نه اندیشه ها را....

نمی دانم کدامین جمله را برای توصیف محبت های تان بنویسم و چگونه شما را توصیف کنم.

سپاس فراوان را نثار استاد گرانقدرم **جناب آقای دکتر کرمی** می کنم که با تلاش فراوان

و بی شائبه خود همیشه و در همه حال با صبر و شکیبایی مرا راهنمایی و یاری کردند.

چکیده

باتری های سرب- اسید به علت هزینه ساخت پایین، عملکرد بالا، ایمنی و... در پیش از صد سال به عنوان منبع انرژی مورد استفاده بوده اند. بعد از ساخت اولین باتری های سرب-اسید، این باتری پیشرفت زیادی داشته است. در این کار پژوهشی، بهبود کارایی و عملکرد سرب دی اکسید به عنوان عامل ذخیره کننده انرژی در باتری های سرب-اسید مورد توجه می باشد.

نانوذرات سرب دی اکسید از اکسایش مستقیم الکترود سرب در محلول ۱مولار سولفوریک اسید به روش ولتامتری چرخه ای سنتز شد. برای به دست آوردن کوچکترین اندازه ذرات و مناسب ترین ساختار، پارامترهای موثر بر سنتز شامل سرعت روبش و غلظت سولفوریک اسید به روش "یک عامل در زمان" بهینه شدند. شرایط بهینه برای سنتز، سرعت روبش ۷۰mV/s و غلظت سولفوریک اسید ۱مولار به دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که سرب دی اکسید سنتز شده در شرایط بهینه به صورت نانوذرات با اندازه ذرات ۸۴-۳۱ نانومتر می باشد.

در مرحله دوم رفتار الکتروشیمیایی نانوذرات سرب دی اکسید حین سنتز در حضور افزودنی های مختلف از قبیل: باریم سولفات، سدیم سولفات، α- هیدروکسی،β -نفتوئیک اسید به روش ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل حداکثر غلظت افزودنی ها را که اثری مثبت بر رفتار الکتروشیمیایی نانوذرات سرب دی اکسید دارند مشخص کرد. بر اساس نتایج حاصل، غلظت 10^{-5} M باریم سولفات و غلظت 10^{-5} M سدیم سولفات بیشترین غلظت این افزودنی ها است که باعث افزایش شارژ و دشارژ نانو ذرات سرب دی اکسید می شوند. نتایج به دست آمده نشان داد که α- هیدروکسی،β -نفتوئیک اسید در تمامی غلظت ها اثری منفی بر رفتار الکتروشیمیایی نانوذرات سرب دی اکسید دارد.

چکیده

در مرحله سوم اثر غلظت های به دست آمده باریم سولفات، سدیم سولفات، α- هیدروکسی،β - نفتوئیک اسید بر ظرفیت دشارژ و عمر چرخه ای قطب مثبت باتری های صنعتی سرب- اسید بررسی شد. برای این منظور، باتری های دو ولت سرب اسید شامل دو الکترود صنعتی منفی و یک الکترود صنعتی مثبت ساخته شدند. باتری های ساخته شده به روش ولتاژ ثابت (۲/۶۷ V) در حضور و در غیاب مواد افزودنی شارژ شدند. اثر این مواد بر عملکرد قطب مثبت (سرب دی اکسید) در ذخیره سازی انرژی (ظرفیت دشارژ) و عمر چرخه ای (در طول ۱۰۰ چرخه) بررسی شد. نتایج حاصل از شارژ و دشارژ باتری های ساخته شده نشان داد که استفاده از سدیم سولفات با غلظت 10^{-5} M و باریم سولفات با غلظت 10^{-5} M می توانند باعث افزایش ظرفیت دشارژ و نیز افزایش عمر چرخه ای قطب مثبت باتری های سرب- اسید شود. در حالی که α- هیدروکسی،β -نفتوئیک اسید در تمامی غلظت ها اثری منفی بر ظرفیت دشارژ و نیز باعث کاهش عمر چرخه ای قطب مثبت می شود.

عنوان صفحه

فصل اول

مقدمه..... ۱

تاریخچه..... ۲

انواع باتری..... ۳

باترهای اولیه..... ۴

باترهای ثانویه..... ۴

پیل های سوختی..... ۴

ویژگی های باتری ها ۵

باتری های سرب- اسید..... ۱۰

تاریخچه باتری های سرب- اسید..... ۱۴

انواع باتری های سرب- اسید..... ۱۵

نانوفناوری..... ۱۷

طبقه بندی مواد نانومتری..... ۱۸

نقش نانومتری شدن بر خواص ذرات..... ۱۹

عنوان **صفحه**

تغییر در انرژی سیستم..... ۲۱

تغییر در ساختار سیستم..... ۲۲

روشهای تولید مواد نانو ساختار..... ۲۲

چگالش بخار..... ۲۴

سنتز شیمیایی..... ۲۵

نانوذرات..... ۲۶

تاریخچه نانوذرات..... ۲۶

خواص نانوذرات..... ۲۷

کاربرد نانوذرات..... ۲۹

آشنایی با دستگاهها و تکنیک های مورد استفاده..... ۳۱

آشنایی با میکروسکوپ الکترونی (SEM)..... ۳۱

ولتامتری چرخه ای..... ۳۳

خواص فیزیکی، شیمیایی و کاربرد مواد افزودنی..... ۳۵

باریم سولفات..... ۳۵

سدیم سولفات..... ۳۶

بررسی منابع ۳۷

عنوان **صفحه**

هدف پروژه..... ۴۶

فصل دوم

بخش تجربی..... ۴۸

مواد..... ۴۸

دستگاه ها..... ۴۸

روش ها..... ۵۱

ساخت قالب ریخته گری..... ۵۱

روش ساختن الکترود..... ۵۲

سنتز سرب دی اکسید..... ۵۳

بررسی رفتار الکتروشیمیایی نانو ذرات دی اکسید سرب..... ۵۵

بررسی اثر افزودنی ها بر رفتار الکتروشیمیایی سرب دی اکسید در حین سنتز..... ۵۵

باتری..... ۵۷

بستن باتری وشارژ آن به صورت دستی..... ۵۷

دشارژ باتری..... ۵۹

عنوان **صفحه**

فصل سوم

فصل سوم(نتایج وبحث)..... ۶۰

نتایج وبحث..... ۶۱

بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل..... ۶۲

اثر سرعت روبش بر رفتاز ولتامتری چرخه ای..... ۶۳

اثر سرعت روبش پتانسیل بر مورفولوژی و اندازه ذرات سرب دی اکسید..... ۷۶

بررسی اثر غلظت سولفوریک اسید..... ۸۲

اثر غلظت سولفوریک اسید بر رفتار ولتامتری چرخه ای..... ۸۲

اثر غلظت سولفوریک اسید بر مورفولوژی و اندازه ذرات..... ۸۴

بررسی اثر باریم سولفات..... ۸۶

بررسی اثر باریم سولفات بر رفتار ولتامتری چرخه ای..... ۸۶

بررسی چرخه عمر سنتز سرب دی اکسید در غلظت های M^{-5}۱۰ و M ۰ باریم سولفات..... ۹۳

بررسی اثر باریم سولفات بر مورفولوژی و اندازه ذرات..... ۹۶

بررسی اثر باریم سولفات بر رفتار قطب مثبت باتری های سرب- اسید..... ۱۰۴

عنوان **صفحه**

بررسی اثر باریم سولفات بر طول عمر باتری..... ۱۰۵

بررسی اثر سدیم سولفات..... ۱۰۶

بررسی اثر سدیم سولفات بر رفتار الکتروشیمیایی نانو ذرات سرب دی اکسید..... ۱۰۶

بررسی اثر سدیم سولفات بر مورفولوژی و اندازه ذرات..... ۱۱۷

بررسی اثر سدیم سولفات بر رفتار قطب مثبت باتری های سرب- اسید..... ۱۲۲

اثر سدیم سولفات بر ظرفیت دشارژ و طول عمر قطب مثبت باتری سرب- اسید به

روش مقاومت ثابت..... ۱۲۲

اثر سدیم سولفات بر ظرفیت دشارژ و طول عمر قطب مثبت باتری سرب- اسید به روش

جریان ثابت..... ۱۳۰

بررسی اثر α- هیدروکسی، β- نفتوئیک اسید..... ۱۳۲

بررسی اثر α- هیدروکسی، β- نفتوئیک اسید بر ولتامتری چرخه ای..... ۱۳۲

اثر α- هیدروکسی، β- نفتوئیک اسید بر مورفولولوژی واندازه ذرات..... ۱۳۹

بررسی اثر α- هیدروکسی ، β نفتوئیک اسید بر رفتار قطب مثبت باتری های سرب- اسید..... ۱۴۷

مقایسه اثر افزودنی های مختلف بر عملکرد باتری سرب-اسید..... ۱۴۸

عنوان **صفحه**

سنتز نانو ذرات سرب دی اکسید به روش پالس الکتریکی و اثر باریم سولفات بر اندازه و مورفولوژی سرب دی اکسید..... ۱۵۰

نتیجه گیری..... ۱۵۴

مراجع..... ۱۵۶

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

مدت زیادی است که باتری ها جزیی تفکیک ناپذیر صنعت از جمله الکترونیک و مخابرات محسوب می شوند. درست با همان اهمیتی که در وسایل نقلیه، هواپیما، قطارها و بیمارستانها وجود دارند[۴-۲]. فروش جهانی انواع باتری، هم اکنون بیشتر از صدوهفتاد میلیارد دلار است. که بیشتر از نیمی از آن به حساب باتری های سرب - اسیدی خصوصا جهت راه اندازی، روشنایی و تولید جرقه در وسائط نقلیه و نیز مصارف صنعتی شامل توان کششی و آماده به خدمت و حدود یک سوم آن مربوط به سلول های اولیه و بقیه به حساب باتری های قابل شارژ آلکالاین و تخصصی گذاشته می شود[۳].

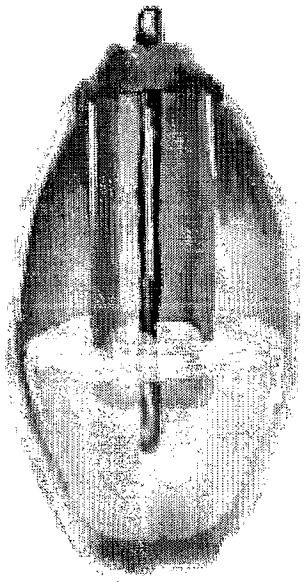
یک باتری عبارت است از سیستمی برای ذخیره جریان مستقیم که علاوه بر ذخیره، به واسطه وجود تبدیلات شیمیایی داخلی، انرژی الکتریکی نیز تولید می کند و شامل یک یا چند سلول[۱] الکتروشیمیایی می باشد. اگرچه کلمات باتری و سلول غالبا به جای هم به کار می روند. اما می دانیم که سلول ها بلوک هایی[۲] هستند که ساختار باتری را تشکیل می دهند. بنابراین می توان گفت یک باتری از یک یا چند سلول تشکیل شده است که به طور الکتریکی با یکدیگر ارتباط دارند. به عبارت ساده تر باتری یک سیستم الکتروشیمیایی است که انرژی الکتریکی را به صورت انرژی شیمیایی در ساختار مواد الکتروفعال ذخیره کرده و در موقع مصرف آن را به صورت انرژی الکتریکی در اختیار مصرف کننده قرار می دهد. با پیشرفت صنعت، باتری ها نیز از لحاظ فناوری پیشرفت کرده و هر روز نیاز و علاقه مندی به باتری ها با قابلیت و ویژگی های خاص بیشتر می شود[۱-۱۱].

---

۱ Cell
۲ Block

۱-۱- تاریخچه

از قرن ۱۹ میلادی تاکنون کنت الکساندرو ولتا[۱] به عنوان مخترع باتری معرفی شده است. اما ایرانیان تقریبا ۱۷۵۰ سال پیش باتری را اختراع نمودند. در سال ۱۳۳۰ شمسی، باستان شناس آلمانی ویلهلم کونیک[۲] و همکارانش در نزدیکی تیسفون ابزارهایی از دوره اشکانیان را یافتند. پس از بررسی معلوم شد که این ابزارها پیل های الکتریکی هستند که به دست ایرانیان در دوران اشکانیان ساخته شده و به کار برده می شده اند. او این پیل های تیسفون را باتری بغداد نامید. تصویری از باتری اختراع شده توسط ایرانیان که به نام های باتری اشکانی، باتری پارتیان و نیز بغداد باتری شناخته می شوند، در شکل۱-۱ نشان داده شده است.



شکل۱-۱ تصویری از باتری اختراع شده توسط ایرانیان

در مورد چگونگی اختراع این باتری اطلاعی در دست نیست. ایرانیان از این پیل های الکتریکی جریان برق تولید می کردند و از آن برای آبکاری فلزات سود می جستند. در طب نیز به عنوان بی حس کننده موضعی استفاده می کردند[۱]. باتری کشف شده یک کوزه سفالی تخم مرغی شکل به

[۱] Count Alassandro Volta
[۲] Vilholm Conic

ارتفاع ۱۴cm، قطر ۸cm و دهانه ۳/۳cm بود که یک میله آهنی به طول ۷/۵ cm به صورت عمودی در قسمت میانی قرار داشت که نقش قطب منفی باتری (آند) را بر عهده داشت. در اطراف این میله یک استوانه مسی به طول ۹/۸cm و قطر ۲/۶cm قرار داشت که به کمک قیر در جای خود محکم ثابت شده بودند. در این باتری احتمالاً از آب نمک، سولفات مس، جوهر سرکه، شراب تند شده و یا اسید سیتریک به عنوان الکترولیت استفاده می شد. این باتری ها توانایی تولید ۱/۵تا ۲ ولت را داشتند. با وجود اختراع باتری در ۲۲۰۰ سال پیش توسط ایرانیان در سرزمین بین النهرین، بیشتر اطلاعات تاریخی ابداع باتری مربوط به سال ۱۸۰۰ میلادی است یعنی زمانی که آقای ولتا توانست با استفاده از واکنش شیمیایی بین دو فلز مختلف جریان الکتریکی تولید کند[۷]. در پیل ولتایی اولیه از صفحات روی و نقره و یک جدا کننده نارسانای اشباع شده با آب دریا استفاده شده بود. این کشف از این نظر حائز اهمیت بود که برای اولین بار منبع جریانی ساخته شده بود که جریان الکتریکی پایا و قابل کنترلی تولید می کرد[۸]. چنین آزمایشهایی با ترکیبات مختلفی از فلزات و الکترولیت ها بیش از ۶۰ سال ادامه یافت. یوهان ریتر اولین کسی بود که در سال ۱۸۰۲ طرح باتری قابل شارژ را ارائه نمود[۸]. اما این کار تا مدت ها به صورت یک تحقیق صرفا آزمایشگاهی بود، تا اینکه در سال ۱۸۶۰ میلادی باتری های سرب- اسید به صورت تجاری وارد بازار شد.

۱-۲- انواع باتری

به طور کلی می توان باتری ها را به سه دسته بزرگ باتری های اولیه، ثانویه و پیل های سوختی تقسیم نمود[۹].

۱-۲-۱- *باترهای اولیه*[۱]

این نوع باتری ها بر اساس واکنش هایی که برگشت پذیر نیستند، طراحی شده اند و بنابراین قابلیت شارژ مجدد را ندارند و پس از مصرف باید آنها را با باتری های جدید جایگزین کرد. به عبارت دیگر در این نوع باتری ها امکان انجام واکنش عکس و ذخیره انرژی وجود ندارد[۱۴-۱۰].

۱-۲-۲- *باترهای ثانویه*[۲]

اساس کار این نوع باتری ها یک واکنش برگشت پذیر می باشد. باترهای ثانویه پس از مصرف دوباره می توانند شارژ شوند و مورد استفاده قرار گیرند در مرحله شارژ یک واکنش الکتروشیمیایی برعکس مرحله دشارژ رخ می دهد که این واکنش های شیمیایی برگشت پذیرند مثل باترهای سرب-اسید. باتری های ثانویه با نامهای «باترهای قابل شارژ[۳]» و «باترهای ذخیره ای[۴] » هم شناخته می شوند[۱۸-۱۵] .

۱-۲-۳- *پیل های سوختی*[۵]

روش کار در پیل های سوختی به طور کلی با دیگر باتری ها متفاوت است. برخلاف باتری ها که انباره ای برای ذخیره سازی انرژی الکتریکی هستند، پیل های سوختی، انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند. یعنی انباره نبوده و به عنوان مولد عمل می کنند. بازده این نوع پیل ها تاکنون به ۷۵٪ رسیده است که تقریباً دو برابر کارایی فرایندهایی است که در یک توربین-ژنراتور اتفاق می افتد. در پیل های سوختی هدف استفاده هر چه بهتر از انرژی آزاد حاصل از سوختن

---

[۱] Primery battery
[۲] Secondary battery
[۳] Rechargeable battery
[۴] Storage battery
[۵] Fuel Cells

(انرژی آزاد واکنش) سوخت هایی مثل هیدروژن، مونو اکسید کربن، متان یا متانول و تبدیل آن به انرژی الکتریکی می باشد[۲۳-۱۹].

تاکنون انواع باتری های قابل شارژ ساخته شده و هر یک کاربردهای خاص خود را دارند از جمله این باتری ها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف- باتری های سرب-اسید[۲۴ -۲۳]

ب- باتری های روی-هالوژن[۲۵-۳۵]

ج- باتری های فلز-هوا[۳۴-۳۰]

د- باترهای لیتیمی [۲۹-۲۶]

ه- باترهای قلیایی قابل شارژ نظیر نیکل-کادمیوم، نیکل-آهن[۲۵].

اغلب اسامی فوق بر اساس عناصر به کار برده شده در هر یک از قطب های مثبت و منفی باتری ها نامگذاری شده اند.

۱-۳- ویژگی های باتری ها

باتری ها دارای سه ویژگی اصلی ولتاژ، ظرفیت و شارژ می باشند.

۱) ولتاژ[۱]

نیرو محرکه ای که از فعل و انفعالات شیمیایی در باتری های سرب- اسید به دست می آید، بستگی به غلظت الکترولیت دارد؛ به طوری که با افزایش این غلظت، نیرو محرکه افزایش می یابد. در بررسی واکنش های شیمیایی شارژ باتری، غلظت اسید در زمان شارژ افزایش یافته و درمجاورت صفحات منفی بیش از غلظت متوسط آن خواهد بود. در زمان شارژ در منافذ ماده فعال مثبت آب تولید می شود، پس غلظت الکترولیت در اطراف صفحات مثبت، کمتر از غلظت متوسط آن است. به

[۱] Voltage

همین دلیل برای باتری بین ۱/۷ تا ۱/۸ ولت در نظر گرفته می شود که باتری بیش از آن دشارژ نشود، این ولتاژ را حد نهایی ولتاژ[۱] می گویند. ولتاژ خروجی یک باتری به تغییرات انرژی آزاد در کل واکنش پیل وابسته است. بنابراین ترمودینامیک واکنش الکترودی و مقاومت پیل حائز اهمیت است.

رابطه۱ اثر این عوامل را نشان می دهد:

$$E_{\text{cell}} = E_e^c - E_e^a - |\eta_A| - |\eta_C| - iR_{cell} \qquad \text{رابطه(۱)}$$

که در آن E_e^c پتانسیل کاتد، E_e^a پتانسیل آند، $|\eta_A|$ اضافه پتانسیل آندی،$|\eta_C|$ اضافه پتانسیل کاتدی و iR_{cell} افت ولتاژ پیل می باشد. برای کاهش مقاومت پیل R_{cell} باید فاصله بین الکترودها کم و هدایت الکترولیت زیاد باشد تا بتوان ولتاژ خروجی بیشتری را دریافت نمود.

اگر ولتاژ دو سر باتری را که فاقد مصرف کننده است را اندازه گیری کنیم آن را ولتاژ مدار باز[۲] می گویند.

۲) جریان[۳]

جریان بر اساس سرعتی که در آن باتری دشارژ می شود اندازه گیری می گردد. جریان و ولتاژ به یکدیگر مرتبط اند، اما دستیابی به یک جریان بالا بدون افزایش اضافه ولتاژ مستلزم داشتن یک واکنش انتقال سریع می باشد.

۳)ظرفیت[۴]

ظرفیت تئوری یا ظرفیت کولمبی یک سلول الکتروشیمیایی بستگی به مواد فعال آن دارد. ظرفیت مهمترین مشخصه یک باتری ساکن است که به مقدار جریان دشارژ و مدت زمان کارکرد باتری بستگی دارد. ظرفیت یک سلول، تعداد الکترون هایی است که می توان در زمان معیین از آن

[۱] Cut – Off(Final) Voltage
[۲] Open Circuit Voltage (OCV)
[۳] Current
[۴] Capacity