بسم الله الرحمن الرحیم

بررسی اثر سینرژیسم در الکترودهای گازی نفوذی گازی
برای پیل سوختی غشایی

۶۷۳۶۲

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد
شیمی فیزیک

بررسی اثر سینرژیسم در الکترود نفوذی گازی برای پیل سوختی غشایی

نگارش
مه نوش نیازوند

استاد راهنما
دکتر حسین غریبی

استاد مشاور
دکتر رسول عبدالله میرزایی

تابستان ۸۳

۱۳۸۳/۱۱/۰۴

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس زحمات بی دریغشان

تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخهٔ نهایی پایان‌نامه خانم **مه‌نوش نیازوند** تحت عنوان: **بررسی اثر سینرژیسم در الکترودهای نفوذی گازی برای پیل سوختی غشایی** را از نظر فرم ومحتوی بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجهٔ کارشناسی‌ارشد مورد تائید قرار دادند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبهٔ علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	**جناب آقای دکتر حسین غریبی**	**استاد**	
۲- استاد مشاور	**جناب آقای دکتر رسول میرزایی**	**استادیار**	
۴- استاد ناظر خارجی	**جناب آقای دکتر مجید جعفریان**	**دانشیار**	
۵-استاد ناظر داخلی	**جناب آقای دکتر نادر علیزاده‌مطلق**	**دانشیار**	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	**جناب آقای دکتر نادر علیزاده‌مطلق**	**دانشیار**	

بسمه‌تعالی

آیین‌نامهٔ چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس، مبیّن بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

مادّهٔ ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان‌نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

مادّهٔ ۲ در صفحهٔ سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد/رسالهٔ دکتری نگارنده در رشتهٔ [illegible] است که در سال ۱۳۸۳ در دانشکدهٔ علوم پایه دانشگاه تربیت مدرّس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر حسن [illegible]، مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر رسول عبدالرضایی و مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

مادّهٔ ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهداکند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

مادّهٔ ۴ در صورت عدم رعایت مادّهٔ ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ‌شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرّس، تأدیه کند.

مادّهٔ ۵ دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در مادّهٔ ۴ را از محلّ توقیف کتابهای عرضه‌شدهٔ نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

مادّهٔ ۶ اینجانب هوشنگ نیازمند دانشجوی رشته [illegible] مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام‌خانوادگی: هوشنگ نیازمند

تاریخ و امضا:

تشکر و قدردانی

به نام آنکه جان را فکرت آموخت.

با تشگر از استاد گرامی، جناب دکتر حسین غریبی که زحمت راهنمایی این پایان نامه را به عهده داشتند و در طی این مدت از همراهی صمیمانه و مساعدت بی دریغ ایشان بهره مند گشتم.

با تشکر از استاد ارجمند، جناب دکتر رسول عبداله میرزایی که مشاوره پایان نامه اینجانب را به عهده داشتند و با ارائه نظرات ارزنده، مرا در پیشبرد اهداف ابن پایان نامه یاری نمودند.

با تشکر از استاد گرامی جناب دکتر علیزاده مطلق که قبول زحمت فرموده و داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند.

با تشکر از استاد محترم جناب دکتر مجید جعفریان که زحمت مطالعه و قضاوت پایان نامه را تقبل نمودند.

با تشکر از تمام همکلاسی ها، دوستان و همراهان ارزشمندم در آزمایشگاه های پیل سوختی، شیمی فیزیک و شیمی تجزیه که همواره از لطف و مساعدت های بی دریغشان برخوردار بودم.

با تشکر از تمام عزیزانی که در پیشبرد این پایان نامه سهیم بودند.

چکیده

الکترود کاتد در تولید الکتریسیته در پیل سوختی نقش بسزایی دارد. کربن پلاتینه متداولترین الکتروکاتالیست شناخته شده برای واکنش کاهش اکسیژن در پیل سوختی است.

به منظور کاهش یا حذف اثر پلاریزاسیون، اختلاط فیزیکی دو نوع الکتروکاتالیست با بستر کربنی متفاوت مورد استفاده قرار گرفت. در این کار ۳ نوع پایه کربنی N-220 ، N-339 و N-660 به کار برده شده و خواص الکتروشیمیایی هر یک از الکتروکاتالیست ها به تنهایی و در حالت مخلوط در کسر مولی های متفاوت، مورد ارزیابی قرار گرفت. کاربرد الکتروکاتالیست های مخلوط، فرصتی را برای بهبود پدیده پلاریزاسیون برای واکنش کاهش اکسیژن در لایه واکنش فراهم می کند که این امر از پدیده هم افزایی ناشی شده است.

الکترود گازی نفوذی بهترین کارایی خود را در شرایط بارگذاری $1\ mg\ cm^{-2}$ و مقدار ۳۰ درصد تفلون، در فشار $60\ Kg\ F\ cm^{-2}$ در مخلوط الکتروکاتالیست با بستر کربنی N-220 و N-660 در کسر مولی ۰/۶۵ نشان می دهد.

کلمات کلیدی: پیل سوختی، الکتروکاتالیست، پایه کربنی، الکترود گازی نفوذی، هم افزایی

فصل اول کلیات **صفحه**

۱-۱- تاریخچه پیل سوختی ۱
۱-۲- پیل های سوختی با غشاء عبور دهنده پروتون ۲
۱-۳- الکترولیت پلیمری ۲
۱-۳-۱- چگونگی عملکرد الکترولیت پلیمری ۳
۱-٤- ساختار درونی بلورها ۷
۱-٤-۱- بررسی ساختار درونی بلورها ۷
۱-٤-۲- جهت ها و صفحات شبکه ۸
۱-٤-۳- جهت های پراش ۹
۱-٤-٤- پراش در شرایط غیر ایده آل ۱۰
۱-۵- بررسی ساختار پلاتین توسط XRD ۱۲
۱-٦- اهمیت کاتالیست در پیل های سوختی ۱۳
۱-٦-۱- اثر اندازه ذرات پلاتین ۱٤
۱-۷- اهمیت کاتالیست ۱۵
۱-۸- کاتالیست های آلیاژی ۱۵
۱-۸-۱- اصلاح کاتالیست ۱٦
۱-۸-۲- تهیه آلیاژهای پلاتین ۱۷
۱-۹- اثر مسمومیت مونوکسید کربن روی کاتالیست ۱۷
۱-۹-۱- استفاده از کاتالیست های آلیاژی ۱۸
۱-۱۰- الکترودها و ساختار آنها ۱۹
۱-۱۰-۱- کارکرد لایه واکنش ۲۱
۱-۱۱- استفاده از تفلون در ساخت الکترود ۲۱
۱-۱۲- استفاده از نفیون در ساخت الکترود ۲۳
۱-۱۲-۱- استفاده از نفیون در الکترود های دو لایه ۲۳
۱-۱۲-۲- استفاده از نفیون در الکترود های سه لایه ۲٤
۱-۱۳- جذب روی الکترودهای فلزی ۲٦
۱-۱۳-۱- ایزوترم جذبی (هم دماهای جذبی) ۲۷

۱-۱٤- مکانیسم واکنش احیای اکسیژن ۲۸

۱-۱٤-۱- مکانیسم Damjanovic ۲۹

۱-۱۵- بررسی واکنش احیای اکسیژن در حضور آنیون های مختلف ۳۰

۱-۱٦- اثر مغناطیس روی عملکرد پیل ۳۲

۱-۱۷- بررسی پارامترهای سینتیکی (معادله تافل) ۳۳

۱-۱۸- روش احیای نمک های پلاتین ۳۵

۱-۱۸-۱- روش کلوئیدی ۳۵

۱-۱۸-۲- روش تشکیل گروه های عاملی ۳٦

۱-۱۹- اسپیل اور ۳۷

۱-۲۰- بستر کاتالیست ۳۸

۱-۲۱- کربن ۳۹

۱-۲۱-۱- کربن فعال ٤۱

۱-۲۱-۲- گرافیت ٤۱

۱-۲۱-۳- کربن بلک ٤۲

۱-۲۱-٤- هدایت الکتریکی کربن بلک ها ٤٦

۱-۲۱-۵- تشکیل خلل و فرج در مواد کربنی ٤۷

۱-۲۱-٦- خصوصیات تخلخل ٤۷

۱-۲۱-۷- فعالسازی کربن فعال ٤۸

۱-۲۲- مخلوط فیزیکی بستر کاتالیست ٤۹

۱-۲۲-۱- بررسی پارامتر های سینتیکی ۵۰

۱-۲۲-۲- اثر دما روی پارامترهای سینتیکی ۵۱

۱-۲۲-۳- اثر فشار روی پارامترهای سینتیکی ۵۱

۱-۲۳- پدیده هم افزایی ۵۲

۱-۲٤- پدیده هم افزایی روی کاتالیست های مخلوط ۵۳

۱-۲٤-۱- الکتروکاتالیست خالص ۵۳

۱-۲٤-۲- مخلوط الکتروکاتالیست ۵٤

۱-۲۵- هدف پروژه ۵٤

فصل دوم **صفحه**

۲-۱- تهیه نمونه ۵۷

۲-۲-۱- مشخصات کربن بلک های مورد استفاده ۵۸

۲-۲- آماده سازی نمونه ۶۰

۲-۲-۱- شستشوی نمونه ها ۶۰

۲-۲-۲- فرآوری نمونه ها ۶۱

۲-۲-۲-۱- روش افزودن استات مس ۶۱

۲-۲-۲-۲- روش عملیات حرارتی ۶۲

۲-۳- بررسی هدایت الکتریکی نمونه ها ۶۲

۲-۴- تهیه کربن پلاتینه ۱۰٪ ۶۶

۲-۴-۱- تهیه کربن پلاتینه ۱۰٪ به روش احیای مستقیم ۶۶

۲-۴-۲- تهیه کربن پلاتینه ۱۰٪ به روش احیای غیر مستقیم ۶۷

۲-۴-۲-۱- تهیه دی اکسید پلاتین ۶۷

۲-۴-۲-۲- افزایش دی اکسید پلاتین به کربن بلک ۶۸

۲-۴-۲-۳- احیا در اتمسفر هوا در $380\ ^{o}c$ ۶۹

۲-۵- ساخت الکترود گازی نفوذی ۶۹

۲-۵-۱- پرس الکترود ۷۱

۲-۵-۲- سینترینگ الکترود ۷۱

۲-۶- مطالعه خواص الکتروشیمیایی الکترود های ساخته شده ۷۱

۲-۷- آزمایش الکترود در سیستم پیل سوختی ۷۲

فصل سوم صفحه

۳-۱- بهینه کردن ساختار الکترود گازی نفوذی ۷٤

۳-۲- پدیده هم افزایی ۷٤

۳-۳- مطالعه طیف های XRD نمونه های P220، P660، P339 و P660/P220 ۷۵

۳-۳-۱- محاسبه قطر ذره و مساحت زیر پیک ۷٦

۳-٤- بررسی الکتروکاتالیست P660 و P220 ۷۹

۳-٤-۱- بررسی الکتروشیمیایی واکنش کاهش اکسیژن بر روی الکترودهای ساخته شده ۷۹

۳-٤-۲- دانسیته جریان مبادله ۸۲

۳-٤-۳- ضریب تقارن ۸۳

۳-٤-٤- پارامتر بر همکنش ۸۵

۳-٤-۵- بررسی هدایت الکتریکی نمونه ۸۷

۳-٤-٦- ارزیابی الکتروکاتالیست P660 و P220 ۸۸

۳-۵- بررسی الکتروکاتالیست P660 و P339 ۹۰

۳-۵-۱- بررسی الکتروشیمیایی واکنش کاهش اکسیژن بر روی الکترودهای ساخته شده ۹۰

۳-۵-۲- دانسیته جریان مبادله ۹۲

۳-۵-۳- ضریب تقارن ۹۳

۳-۵-٤- پارامتر بر همکنش ۹٤

۳-۵-۵- بررسی هدایت الکتریکی نمونه ۹۵

۳-۵-٦- ارزیابی الکتروکاتالیست P660 و P220 ۹٦

۳-٦- بررسی الکتروکاتالیست P339 و P220 ۹۸

۳-٦-۱- بررسی الکتروشیمیایی واکنش کاهش اکسیژن بر روی الکترودهای ساخته شده ۹۸

۳-٦-۲- دانسیته جریان مبادله ۹۹

۳-٦-۳- ضریب تقارن ۱۰۰

۳-٦-٤- پارامتر بر همکنش ۱۰۱

۳-٦-۵- بررسی هدایت الکتریکی نمونه ۱۰۲

۳-٦-٦- ارزیابی الکتروکاتالیست P660 و P220 ۱۰٤

۳-۷- بحث و نتیجه گیری ۱۰۵

۳-۸- آزمایش الکترود در سیستم پیل سوختی	۱۱۲
ضمیمه	۱۱٤
منابع	۱۲٤

فصل اول

کلیـات

۱-۱- تاریخچه پیل سوختی:

اولین پیل سوختی، توسط ویلیام گرو[1] در سال ۱۸۳۹ ساخته شد. در این پیل از واکنش بین اکسیژن و هیدروژن و به هم پیوستن آنها الکتریسیته تولید شد. آزمایش انجام شده اساس پیل سوختی می باشد، اما جریان تولید شده در این پیل بسیار کم بود. عوامل موثر در کم بودن جریان عبارتند بودند از:

۱- کم بودن سطح تماس بین گاز- الکترود- الکترولیت

۲- فاصله زیاد بین الکترودها

وسیله ای که ویلیام گرو برای تولید الکتریسیته ساخت، اولین باتری گازی جهان بود که بعدها پیل سوختی نامیده شد. در سال ۱۹۶۰، این تکنولوژی به منظور برآورد اهداف فضایی مورد توجه سازمان ناسا قرار گرفت و به عنوان یک منبع انرژی تمیز برای آینده ساخته شد. در سال ۱۹۷۰، این تکنولوژی برای استفاده در سیستم های زمینی توسعه یافت و امروزه در سرتاسر جهان، میلیونها دلار صرف تحقیق در زمینه این تکنولوژی می شود.

بر اساس نوع الکترولیت مورد استفاده در پیل های سوختی آنها را به ۵ دسته تقسیم بندی کرده اند:

۱- پیل سوختی قلیایی[2]

۲- پیل سوختی اسید فسفریکی[3]

1 William Grove
[2] Alcaline fuel cell
[3] Phosphoric acid fuel cell

۳- پیل سوختی کربنات مذاب[1]

٤- پیل سوختی اکسید جامد[2]

٥- پیل سوختی با غشاء پلیمر[3] [۱].

۱-۲- پیل های سوختی با غشاء عبور دهنده پروتون

پیل های سوختی با غشاء عبوردهنده پروتون که معمولاً پیل سوختی پلیمری جامد نامیده می شوند، اولین بار در سال ۱۹٦۰ توسط شرکت جنرال الکتریک در آمریکا برای استفاده در ناسا ساخته شد. پیل سوختی پلیمری ارزان، سبک و کم حجم است، همچنین دارای دانسیته توان بالایی می باشد. در این پیل ها الکترولیت، پلیمری است که خاصیت مبادله کنندگی پلیمر دارد. به دلیل نبودن اسید مایع در سیستم، مساله خورگی کمتر می باشد و در نتیجه طول عمر این نوع پیل ها بالاست. این نوع پیل ها در دمای پایین کار می کنند و دارای شروع عمل سریعتری نسبت به سایر پیلهای سوختی است، در نتیجه برای دستگاه هایی که توان بالایی نیاز دارند، به کار می رود[۲].

۱-۳- الکترولیت پلیمری:

استفاده عملی از غشاهای پلیمری آلی که دارای خاصیت مبادله کنندگی کاتیون هستند، توسط ویلیام گرابس[4] مطرح شد. کار اصلی این غشاء هدایت یونها و فراهم آوردن مانعی جهت جلوگیری از اختلاط گازها بود. قبلاً برای برقراری تماس بین سطوح الکتروکاتالیست و الکترولیت از اسیدهای

[1] Molten carbonate fuel cell
[2] Solid oxide fuel cell
[3] Polymer electrolyte fuel cell
[4] William Grabs