

بِسْمِ ا... الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

سنتز نانولوله های کربنی بر روی یک بستر رسانا به عنوان پایه الکتروکاتالیست در

پیل سوختی متانولی مستقیم و مطالعه فعالیت الکتروشیمیایی آن

استاد راهنما:

دکتر محمد کاظم امینی

پژوهشگر:

محسن خسروی

دی ماه ۱۳۸۹

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق
موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه
اصفهان است.



دانشگاه اصفهان

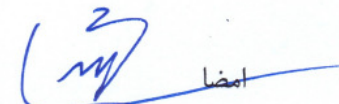

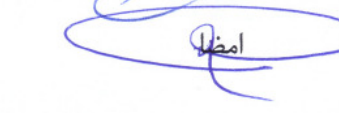
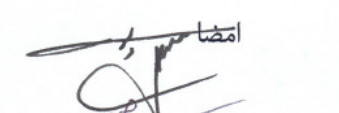

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه آقای محسن خسروی
تحت عنوان

**سنتز نانولوله‌های کربنی بر روی یک بستر سانا به عنوان پایه الکتروکاتالیست در
پیل سوختی متانولی مستقیم و مطالعه فعالیت الکتروشیمیایی آن**

در تاریخ ۸/۱۰/۸۹ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

| | | | | |
|--|------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|
|  | امضا | با مرتبه‌ی علمی استاد | دکتر محمد کاظم امینی | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
|  | امضا | با مرتبه‌ی علمی دانشیار | دکتر رضا کریمی شروانی | ۲- استاد داور داخل گروه |
|  | امضا | با مرتبه‌ی علمی استادیار | دکتر ابوالفضل کیانی | ۳- استاد داور داخل گروه |
|  | امضا | با مرتبه‌ی علمی استاد | دکتر محمد حسین پورنقی آذر | ۴- استاد داور خارج از گروه |
|  | امضا | با مرتبه‌ی علمی استادیار | دکتر محمد ژبانی | ۵- استاد داور خارج از گروه |

امضای مدیر گروه شیمی

دکتر ایرج محمدپور بلترک

تقدیر و تشکر

از دست و زبان که بر آید

کز عهده شکرش به در آید

از زحمات و راهنمایی‌های استاد ارجمندم جناب آقای دکتر محمد کاظم امینی متشکرم و از خداوند متعال توفیق روزافزون برای ایشان مسئلت دارم.

از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر رضا کریمی شروذانی، جناب آقای دکتر ابوالفضل کیانی، جناب آقای دکتر محمدحسین پورنقی آذر و جناب آقای دکتر محمد ژبانی به خاطر مطالعه پایان‌نامه و ارائه راهنمایی‌های ارزنده سپاسگزارم.

از هم آزمایشگاهی‌های گرامیم جناب آقای رزگار احمدی، سرکار خانم اکبری و سرکار خانم دکتر نکویی متشکرم.

از کلیه اساتید، کارمندان و دست‌اندرکاران گروه شیمی و آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان تشکر می‌نمایم.
در پایان، از تمامی اشخاصی که به نحوی در انجام این پایان‌نامه مشارکت داشته‌اند متشکرم.

چکیده

پیل‌های سوختی به دلیل تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده‌اند. از میان انواع مختلف، پیل سوختی متانولی مستقیم به‌عنوان گزینه‌ای مناسب جهت تولید انرژی در وسایل الکترونیکی قابل حمل، سهم قابل توجهی از تحقیقات پیل سوختی را به خود اختصاص داده است. اگرچه در حال حاضر پلاتین متداول‌ترین کاتالیست در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم است، اما قیمت بالای آن یکی از موانع جدی در راه تجاری‌سازی این نوع پیل‌ها به‌شمار می‌رود. از این رو، هدف کلی این پایان‌نامه ارائه راه‌کارهایی در جهت افزایش بهره‌وری از کاتالیست پلاتین به‌منظور کاهش مقدار مصرفی آن و در نتیجه کاهش قیمت پیل سوختی متانولی مستقیم می‌باشد. در این راستا، پلاتین به روش‌های مختلف بر روی بستر کاغذ کربنی، که به‌عنوان لایه نفوذ‌گازی در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم استفاده می‌شود، ترسیب گردید و فعالیت الکتروکاتالیستی آن در واکنش اکسایش متانول مورد بررسی قرار گرفت.

در قسمت اول، یک راکتور ترسیب بخار شیمیایی طراحی و ساخته شد و با استفاده از آن نانولوله‌های کربنی مستقیماً بر روی کاغذ کربنی سنتز شدند. سپس، نانولوله‌ها با طلا پوشانده شده و با استفاده از ترسیب زیر پتانسیل مس و جایگزینی گالوانیک، تک‌لایه پلاتین بر روی نانولوله‌ها ترسیب گردید. فرایند ترسیب تک‌لایه پلاتین با روش ترسیب زیر پتانسیل بر روی کاغذ کربنی فاقد نانولوله کربنی نیز انجام شد. در قسمت دوم، نانوفیبرهای کربنی به روش شعله مستقیماً بر روی کاغذ کربنی سنتز شدند و با استفاده از روش میکروویو-پلی‌آل نانوذرات پلاتین بر روی الکتروود حاصل ترسیب گردید. فرایند ترسیب پلاتین بر روی الکتروودهای کاغذ کربنی اصلاح شده با نانوفیبرهای کربنی با استفاده از ترسیب زیر پتانسیل مس و جایگزینی گالوانیک نیز انجام شد. در قسمت سوم، راه‌کار دیگری برای اصلاح بستر کاتالیست اتخاذ گردید. به این منظور، کاغذ کربنی در الکترولیت‌های مختلف تحت اکسایش الکتروشیمیایی قرار گرفت. سپس با استفاده از فرایند تعویض یونی-احیای الکتروشیمیایی، فلز مس بر روی الکتروود اصلاح شده در شرایط بهینه، ترسیب گردید و با جایگزینی گالوانیک، پلاتین به‌جای مس قرار گرفت.

روش‌های مختلف الکتروشیمیایی، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پیمایشی (SEM) و رامان تا حد امکان برای بررسی ساختار و خواص الکتروکاتالیست‌ها یا بستر آن‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. فعالیت الکتروکاتالیست‌های سنتز شده برای واکنش اکسایش متانول در محیط اسیدی حاکی از فعالیت قابل ملاحظه آن‌ها و نقش بسیار مؤثر اصلاح بستر کاغذ کربنی در افزایش بهره‌وری از پلاتین می‌باشد.

کلمات کلیدی: پیل سوختی متانولی مستقیم، پلاتین، اکسایش متانول، لایه نفوذ‌گازی، کاغذ کربنی، نانولوله‌های کربنی، نانوفیبرهای کربنی، ترسیب زیر پتانسیل، جایگزینی گالوانیک، روش شعله، اکسایش الکتروشیمیایی.

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|--------|---|
| ۱-۱-۱ | مقدمه |
| ۲-۱ | تاریخچه پیل سوختی |
| ۳-۱ | انواع پیل‌های سوختی |
| ۱-۳-۱ | پیل سوختی قلیایی |
| ۲-۳-۱ | پیل سوختی فسفریک اسید |
| ۳-۳-۱ | پیل سوختی کربنات مذاب |
| ۴-۳-۱ | پیل سوختی اکسید جامد |
| ۵-۳-۱ | پیل سوختی با الکترولیت غشای پلیمری |
| ۴-۱ | ساختار الکتروود در پیل‌های سوختی مبتنی بر غشای پلیمری و متانولی مستقیم |
| ۵-۱ | نقش بستر در بهره‌وری از الکتروکاتالیست |
| ۶-۱ | نانولوله‌های کربنی |
| ۱-۶-۱ | سنتز نانولوله‌های کربنی |
| ۲-۶-۱ | نقش نانولوله‌های کربنی به‌عنوان بستر الکتروکاتالیست در پیل‌های سوختی پلیمری |
| ۷-۱ | نانوفیبرهای کربنی |
| ۸-۱ | سنتز نانولوله‌ها، نانوفیبرها، و سایر نانوساختارهای کربنی به روش شعله |
| ۱-۸-۱ | سنتز نانولوله‌های کربنی بر روی بسترهای جامد به روش شعله |
| ۲-۸-۱ | سنتز نانوفیبرهای کربنی به روش شعله |
| ۳-۸-۱ | سنتز نانوساختارهای کربنی به روش شعله و بدون کاتالیست |
| ۹-۱ | مکانیسم رشد نانولوله‌ها و نانوفیبرهای کربنی |
| ۱-۹-۱ | مدل‌های رشد نانولوله‌ها و نانوفیبرها از پایه و سر |
| ۱۰-۱ | رشد مستقیم نانولوله‌ها و نانوفیبرهای کربنی بر روی الکتروود نفوذ گازی |
| ۱۱-۱ | سایر روش‌های افزایش بهره‌وری از الکتروکاتالیست‌ها |
| ۱-۱۱-۱ | ساخت الکتروکاتالیست‌های تک‌لایه به روش الکتروشیمیایی |
| ۱۲-۱ | ترسیب زیر پتانسیل |

عنوان

صفحه

- ۱-۱۲-۱- ترمودینامیک پدیده ترسیب زیر پتانسیل ۴۱
- ۱-۱۲-۲- وابستگی تعادل الکترو جذب به پتانسیل ۴۲
- ۱-۱۲-۳- تفسیر ظرفیت الکترو جذب ۴۳
- ۱-۱۲-۴- اندازه گیری ظرفیت الکترو جذب ۴۴
- ۱-۱۲-۵- پتانسیل تعادلی تک لایه ناقص ۴۵
- ۱-۱۲-۶- ایزوترم های پوشش زیر پتانسیل ۴۶
- ۱-۱۲-۶-۱- حالت بدون برهم کنش ۴۶
- ۱-۱۲-۶-۲- برهم کنش ذره با بستر ۴۷
- ۱-۱۲-۶-۳- برهم کنش ذره با ذره ۴۸
- ۱-۱۲-۶-۴- ایزوترم عمومی ۴۸
- ۱-۱۲-۷- سینتیک ترسیب زیر پتانسیل ۴۹
- ۱-۱۲-۸- تأثیر گونه های جذب شده بر ترسیب زیر پتانسیل ۵۰
- ۱-۱۲-۹- جذب سطحی فلزات از طریق اکسایش هیدروژن پیش جذب شده ۵۱
- ۱-۱۲-۱۰- جذب سطحی فلزات نجیب از طریق اکسایش فلزات غیر نجیب پیش جذب شده ۵۱
- ۱-۱۳-۱- اهداف پایان نامه ۵۲

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲-۱- دستگاه ها و وسایل مورد استفاده ۵۴
- ۲-۲- طراحی، ساخت و آزمایش راکتور ترسیب بخار شیمیایی ۵۵
- ۲-۳- سنتز نانولوله های کربنی با استفاده از روش ترسیب بخار شیمیایی ۵۷
- ۲-۴-۱- سنتز نانولوله های کربنی بر روی کاغذ کربنی (CNT/CP) با استفاده از راکتور ترسیب بخار شیمیایی و بررسی الکترو د حاصل به عنوان بستر پلاتین جهت اکسایش الکتروشیمیایی متانول ۶۰
- ۲-۴-۲-۱- سنتز نانولوله های کربنی بر روی کاغذ کربنی ۶۰
- ۲-۴-۲-۲- بررسی الکتروشیمیایی الکترو د CNT/CP ۶۱
- ۲-۵-۱- سنتز نانوفیبر های کربنی بر روی کاغذ کربنی به روش شعله ۶۲
- ۲-۵-۲-۱- ترسیب الکتروشیمیایی نیکل بر روی کاغذ کربنی ۶۲
- ۲-۵-۲-۲- سنتز نانوفیبر های کربنی ۶۲
- ۲-۶- ترسیب پلاتین بر روی نانوفیبر های کربنی رشد نموده بر روی کاغذ کربنی و بررسی فعالیت

عنوان

صفحه

- الکتروکاتالیستی آن ۶۴
- ۱-۶-۲- اندازه گیری مقدار پلاتین در الکترودهای Pt/CNF/CP ، Pt/CNF/CP و Pt/CP ۶۴
- ۷-۲- اصلاح کاغذ کربنی با طلا و تک لایه های پلاتین و بررسی خواص الکتروکاتالیستی الکترودهای حاصل. ۶۵
- ۱-۷-۲- پوشاندن کاغذ کربنی با طلا ۶۵
- ۲-۷-۲- پوشاندن لایه های پلاتین بر روی Au/CP ۶۶
- ۸-۲- اصلاح CNF/CP با طلا و تک لایه ی پلاتین و بررسی خاصیت الکتروکاتالیستی آن در اکسایش متانول ۶۷
- ۹-۲- اکسایش الکتروشیمیایی کاغذ کربنی ۶۷
- ۱-۹-۲- ترسیب و مطالعه ی فعالیت الکتروکاتالیستی پلاتین بر روی کاغذ کربنی اکسید شده ۶۸

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۱-۳- سنتز نانولوله های کربنی با استفاده از روش ترسیب بخار شیمیایی ۶۹
- ۲-۳- سنتز نانولوله های کربنی بر روی کاغذ کربنی (CNT/CP) و بررسی الکترودها حاصل به عنوان بستر پلاتین جهت اکسایش الکتروشیمیایی متانول ۷۴
- ۱-۲-۳- بررسی الکتروشیمیایی الکترودهای CNT/CP ۷۸
- ۲-۲-۳- ترسیب پلاتین بر روی الکترودهای CNT/CP و بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودها حاصل ۸۳
- ۳-۳- تهیه تک لایه کاتالیست پلاتین بر روی طلا بر پایه الکترودهای کاغذ کربنی (Pt/Au/CP) از طریق ترسیب زیر پتانسیل فلز مس و جایگزینی گالوانیک پلاتین، و بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودها حاصل ۸۷
- ۱-۳-۳- سنتز ذرات طلا بر روی کاغذ کربنی (Au/CP) ۸۷
- ۲-۳-۳- ترسیب زیر پتانسیل مس بر روی Au/CP ۹۳
- ۳-۳-۳- تعویض مس با پلاتین در الکترودهای Cu/Au/CP و بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودها حاصل ۹۸
- ۴-۳-۳- اکسایش الکتروشیمیایی متانول بر روی الکترودهای Pt_n/Au/CP و Pt/C/CP ۱۰۲
- ۵-۳-۳- کاهش الکتروکاتالیستی اکسیژن بر روی الکترودهای حاوی پلاتین ۱۰۹
- ۴-۳- سنتز نانوفیبرهای کربنی بر روی کاغذ کربنی (CNF/CP) به روش شعله: شناسایی فیزیکوشیمیایی و کاربرد آن ها به عنوان بستر پلاتین جهت اکسایش متانول ۱۱۲
- ۱-۴-۳- ترسیب الکتروشیمیایی نیکل بر روی کاغذ کربنی ۱۱۲
- ۲-۴-۳- سنتز نانوفیبرهای کربنی بر روی کاغذ کربنی به روش شعله ۱۱۳
- ۳-۴-۳- مطالعه الکتروشیمیایی CNF/CP ۱۲۱
- ۵-۳- بهینه سازی نحوه ترسیب کاتالیست سنتز CNF/CP، اصلاح الکترودها حاصل با تک لایه ی پلاتین و بررسی

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| ۱۲۶ | خاصیت الکتروکاتالیستی آن در اکسایش متانول |
| ۱۲۶ | ۳-۵-۱- بهینه‌سازی نحوه ترسیب کاتالیست سنتز CNF/CP |
| ۱۳۲ | ۳-۵-۲- اصلاح CNF/CP با طلا و تک‌لایه‌ی پلاتین و بررسی خاصیت الکتروکاتالیستی آن در اکسایش متانول |
| ۱۳۶ | ۳-۶-۱- اصلاح کاغذ کربنی از طریق اکسایش الکتروشیمیایی و استفاده از آن به‌عنوان بستر الکتروکاتالیست |
| ۱۳۶ | ۳-۶-۱-۱- اکسایش الکتروشیمیایی کاغذ کربنی |
| ۱۴۷ | ۳-۶-۲- ترسیب الکتروکاتالیست پلاتین بر روی کاغذ کربنی اکسید شده (EOx-CP) و بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست حاصل |
| ۱۵۰ | ۳-۷- نتیجه‌گیری |
| ۱۵۲ | منابع و مآخذ |

فهرست شکل‌ها

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| شکل ۱-۱- الکترولیز آب در محیط اسیدی به منظور تولید و ذخیره هیدروژن و اکسیژن (چپ)، و بازترکیب غیر مستقیم هیدروژن و اکسیژن و تولید جریان الکتریکی (راست)..... | ۲ |
| شکل ۲-۱- نمودار زمان‌شناختی توسعه پیل سوختی در قرون ۱۹ و ۲۰ میلادی..... | ۳ |
| شکل ۳-۱- اساس کار پیل سوختی قلیایی..... | ۵ |
| شکل ۴-۱- اساس کار پیل سوختی کربنات مذاب..... | ۸ |
| شکل ۵-۱- اساس کار پیل سوختی اکسید جامد..... | ۸ |
| شکل ۶-۱- اساس کار پیل سوختی مبتنی بر الکترولیت غشای پلیمری..... | ۹ |
| شکل ۷-۱- ساختار فرضی الکتروکاتالیست نشانده شده بر روی ذرات کربنی..... | ۱۲ |
| شکل ۸-۱- شمایی از حضور هم‌زمان الکترولیت، الکتروکاتالیست، و بستر کربنی رسانای الکتریکی..... | ۱۳ |
| شکل ۹-۱- شمای نیمی از مجموعه‌ی غشا-الکترو..... | ۱۴ |
| شکل ۱۰-۱- شمایی ساده از راکتور تخلیه الکتریکی جهت تولید نانولوله‌های کربنی..... | ۱۹ |
| شکل ۱۱-۱- شمای راکتور سنتز نانولوله‌های کربنی به روش تبخیر لیزری..... | ۲۰ |
| شکل ۱۲-۱- شمای راکتور ترسیب بخار شیمیایی جهت رشد نانولوله‌های کربنی..... | ۲۱ |
| شکل ۱۳-۱- شمای انواع نانوفیبرهای کربنی..... | ۲۶ |
| شکل ۱۴-۱- شمای مکانیسم رشد نانولوله و نانوفیبرهای کربنی..... | ۳۷ |
| شکل ۱-۲- تصویر جریان سنج‌های به کار رفته در سامانه ترسیب بخار شیمیایی..... | ۵۶ |
| شکل ۲-۲- تصویر کوره لوله‌ای مورد استفاده در سامانه ترسیب بخار شیمیایی..... | ۵۷ |
| شکل ۳-۲- کوره معمولی مورد استفاده جهت ترسیب بخار شیمیایی..... | ۵۸ |
| شکل ۴-۲- تصویر چندراهی مخلوط کننده‌ی جریان گازها و شیرهای تنظیم ظرفیت..... | ۵۸ |
| شکل ۵-۲- قایق حاوی کاتالیست Ni/Mo/MgO، قبل (پایین) و بعد (بالا) از سنتز نانولوله‌های کربنی..... | ۵۹ |
| شکل ۶-۲- الکتروود ساخته شده از کاغذ کربنی و نگهدارنده آن..... | ۶۰ |
| شکل ۷-۲- شمای چراغ الکلی و حفاظ مورد استفاده در سنتز نانوفیبرهای کربنی بر روی نمونه‌های Ni/CP..... | ۶۳ |
| شکل ۱-۳- الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیست Ni/Mo/MgO که در سنتز نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار گرفت..... | ۷۱ |
| شکل ۲-۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه نانولوله کربنی تجاری و سنتز شده..... | ۷۱ |
| شکل ۳-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی سنتز شده با روش ترسیب بخار | |

عنوان

صفحه

| | |
|---|----|
| شیمیایی..... | ۷۲ |
| شکل ۳-۴- منحنی‌های وزن‌سنجی حرارتی نمونه‌های نانولوله کربنی و مشتق آن‌ها (شکل درج شده)..... | ۷۳ |
| شکل ۳-۵- کروئوپتانسیوگرام ثبت شده در حین ترسیب الکتروشیمیایی کاتالیست سنتز نانولوله‌های کربنی بر روی CP بر اساس بخش ۲-۴-۱. جریان اعمالی ۵۰- میلی‌آمپر..... | ۷۵ |
| شکل ۳-۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی نانولوله‌های کربنی سنتز شده بر روی کاغذ کربنی به روش ترسیب بخار شیمیایی..... | ۷۶ |
| شکل ۳-۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی سنتز شده بر روی کاغذ کربنی به روش ترسیب بخار شیمیایی..... | ۷۷ |
| شکل ۳-۸- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای CNT/CP و CP در محلول سولفوریک اسید نیم مولار. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. شکل داخلی: بزرگ‌نمایی ولتاموگرام الکترودهای CP..... | ۷۸ |
| شکل ۳-۹- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای CNT/CP و CP در محلول ۵ میلی‌مولار پتاسیم هگزاسیانوفرات (III) و یک مولار پتاسیم کلرید با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... | ۷۹ |
| شکل ۳-۱۰- کروئوپتانسیوگرام‌های الکترودهای CP و CNT/CP در محلول ۵ میلی‌مولار پتاسیم هگزاسیانوفرات (III) و یک مولار پتاسیم کلرید. شکل‌های داخلی: (a) برنامه پتانسیل اعمال شده و (b) بزرگ‌نمایی شده کروئوپتانسیوگرام‌ها در زمان‌های اولیه..... | ۸۰ |
| شکل ۳-۱۱- منحنی‌های کاترل استخراج شده از داده‌های شکل ۳-۱۰..... | ۸۱ |
| شکل ۳-۱۲- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای CNT/CP و CP در محلول ۵ میلی‌مولار هگزآمین روتنیم (II) کلرید و یک مولار پتاسیم کلرید با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... | ۸۲ |
| شکل ۳-۱۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای CNT/CP و CP در محلول ۵ میلی‌مولار هیدروکینون و یک مولار سولفوریک اسید با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... | ۸۳ |
| شکل ۳-۱۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای Au/CP و Au/CNT/CP در محلول نیم مولار سولفوریک اسید با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. جریان‌ها نسبت به وزن اسمی طلا نرمال شده‌اند..... | ۸۴ |
| شکل ۳-۱۵- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای حاوی پلاتین در محلول نیم مولار سولفوریک اسید هوازادایی شده. سرعت پیمایش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. شکل داخلی: بزرگ‌نمایی ولتاموگرام الکترودهای Pt/Au/CP..... | ۸۵ |
| شکل ۳-۱۶- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای Pt/Au/CP و Pt/Au/CNT/CP در محلول هوازادایی شده یک مولار متانول و نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... | ۸۶ |
| شکل ۳-۱۷- کروئوپتانسیوگرام‌های دو الکترودهای Pt/Au/CP و Pt/Au/CNT/CP در محلول هوازادایی شده یک | |

عنوان

صفحه

- مولار متانول و نیم مولار سولفوریک اسید با اعمال پتانسیل ۰/۴ ولت..... ۸۷
- شکل ۱۸-۳- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروکاتود Au/CP در محلول هوازداپی شده نیم مولار سولفوریک اسید در حضور و غیاب یک مولار متانول. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت..... ۸۸
- شکل ۱۹-۳- بخشی از شاخه آندی ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکترودهای Au/CP تهیه شده با دفعات متفاوت ترسیب Au (که در روی شکل نشان داده شده)، در محلول هوازداپی شده از سولفوریک اسید نیم مولار. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۸۹
- شکل ۲۰-۳- بخشی از ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروکاتود دیسک طلا در محلول سولفوریک اسید نیم مولار در غیاب و حضور اکسیژن. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۹۰
- شکل ۲۱-۳- قسمتی از ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروکاتود Au/CP در محلول نیم مولار سولفوریک اسید در غیاب و حضور اکسیژن. سرعت پیمایش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۹۲
- شکل ۲۲-۳- مقایسه ولتاموگرامهای چرخه‌ای دیسک طلا و Au/CP در محلول اشباع از اکسیژن سولفوریک اسید نیم مولار. سرعت پیمایش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۹۲
- شکل ۲۳-۳- الگوی پراش اشعه ایکس الکتروکاتود Au/CP..... ۹۳
- شکل ۲۴-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکاتود Au/CP در محلول ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و ۰/۰۵ مولار مس(II) سولفات. سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه. شکل داخلی: ولتاموگرام چرخه‌ای همان الکتروکاتود با گسترش حد پتانسیل کاتدی و افزایش غلظت مس به ۵ میلی‌مولار..... ۹۴
- شکل ۲۵-۳- ولتاموگرامهای پیمایش خطی الکتروکاتود Au/CP در محلول ۰/۱ مولار سولفوریک اسید و ۰/۰۵ مولار مس(II) سولفات. هر ولتاموگرام پس از ترسیب مس در پتانسیل شروع به مدت ۱۲۰ ثانیه و سپس پیمایش پتانسیل تا ۰/۷ ولت ثبت گردید. سرعت پیمایش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۹۶
- شکل ۲۶-۳- بار فارادی ولتاموگرامهای شکل ۲۵-۳..... ۹۶
- شکل ۲۷-۳- بار فارادی عاری سازی مس ترسیب شده در شرایط شکل ۲۵-۳ در زمانهای متفاوت ترسیب. پتانسیل ترسیب ۷۰ میلی‌ولت..... ۹۷
- شکل ۲۸-۳- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکترودهای Pt_n/Au/CP، Au/CP، و Pt/C/CP در محلول هوازداپی شده نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. شکل داخلی: قسمتی از بخش آندی ولتاموگرام مربوط به دو الکتروکاتود را نشان می‌دهد..... ۹۹
- شکل ۲۹-۳- ولتاموگرامهای عاری سازی آندی مس بر روی الکترودهای Au/CP و Pt_n/Au/CP پس از ترسیب زیرپتانسیل در محلول ۵۰ میلی‌مولار مس(II) سولفات و ۰/۱ مولار سولفوریک اسید با اعمال پتانسیل ۷۰ میلی‌ولت به مدت ۱۲۰ ثانیه. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت..... ۱۰۲

عنوان

صفحه

- شکل ۳-۳۰- ولتاموگرام‌های الکترودهای Pt/C/CP و Pt₁/Au/CP در محلول یک مولار متانول و نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۰۳.....
- شکل ۳-۳۱- مقایسه پتانسیل‌های اکسایش متانول و پلاتین برای الکترودهای Pt/C/CP و Pt₁/Au/CP. ولتاموگرام‌های اکسایش پلاتین و اکسایش متانول به ترتیب از شکل‌های ۳-۲۷ و ۳-۲۹ اخذ شده‌اند. ۱۰۵.....
- شکل ۳-۳۲- ولتاموگرام‌های شکل ۳-۳۰ که با استفاده از داده‌های جدول ۳-۲ نسبت به مقدار پلاتین هر الکتروود نرمال شده‌اند. ۱۰۶.....
- شکل ۳-۳۳- کروئوآمپروگرام‌های ثبت شده دو الکتروود Pt/C/CP و Pt₁/Au/CP در محلول هوازدایی شده یک مولار متانول و نیم مولار سولفوریک اسید با اعمال پتانسیل ثابت ۰/۴ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl. شکل داخلی نشان دهنده شیب کروئوآمپروگرام‌های همه الکترودهاست. ۱۰۸.....
- شکل ۳-۳۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای مختلف در محلول اشباع از اکسیژن نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۰۹.....
- شکل ۳-۳۵- ولتاموگرام‌های پیمایش خطی الکترودهای Pt/C/CP و Pt₄/Au/CP در محلول اشباع از اکسیژن نیم مولار سولفوریک اسید با سرعت پیمایش ۲ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۱۰.....
- شکل ۳-۳۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی کاغذ کربنی خام (بالا) و پوشیده از نانوذرات نیکل (پایین). ۱۱۴.....
- شکل ۳-۳۷- پروفایل عمودی دمای شعله اتانول، اندازه‌گیری شده با ترموکوپل. ۱۱۵.....
- شکل ۳-۳۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی نانوفیبرهای سنتز شده بر روی Ni/CP با بزرگ‌نمایی‌های مختلف. ۱۱۷.....
- شکل ۳-۳۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوفیبرهای سنتز شده بر روی Ni/CP. ۱۱۸.....
- شکل ۳-۴۰- الگوی پراش اشعه ایکس نانوفیبرهای کربنی سنتز شده با شعله اتانول. ۱۱۹.....
- شکل ۳-۴۱- طیف‌های رامان نانوفیبرهای کربنی سنتز شده بر روی کاغذ کربنی به همراه پیک‌های مجزا شده آن‌ها. (a) طیف مرتبه اول و (b) طیف مرتبه دوم. پیک‌های D3 و D4 به ترتیب با نام‌های "D (یا A) و I نیز مورد اشاره قرار گرفته‌اند. ۱۲۰.....
- شکل ۳-۴۲- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای CP و CNF/CP در محلول ۵ میلی‌مولار پتاسیم هگزا سیانوفرات و یک مولار پتاسیم کلرید با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۲۲.....
- شکل ۳-۴۳- نمودارهای صفحه مختلط (علامت‌ها) و مقادیر برازش شده آن‌ها (خطوط) برای CP (a) و CNF/CP (b) در محلول ۵ میلی‌مولار پتاسیم هگزا سیانوفرات و یک مولار پتاسیم کلرید. (c) مدار معادل به کار رفته جهت برازش داده‌های تجربی (a) و (b). ۱۲۳.....

عنوان

صفحه

- شکل ۳-۴۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترواکسایش متانول در محلول هوازداپی شده یک مولار متانول و نیم مولار سولفوریک اسید بر روی الکترودهای Pt/CP، Pt/CNF/CP، و Pt/C/CP. سرعت پیمایش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. جریان هر ولتاموگرام نسبت به مقدار پلاتین موجود در هر الکتروده (اندازه‌گیری شده طبق بخش ۲-۶-۱) نرمال شده است. ۱۲۵.....
- شکل ۳-۴۵- کروئوپتانسیوگرام‌های مربوط به پالس‌های جریان اعمال شده جهت ترسیب نیکل بر روی کاغذ کربنی. اعداد روی شکل معرف جریان اعمال شده (بر حسب میلی‌آمپر) در حین ثبت کروئوپتانسیوگرام‌ها را نشان می‌دهد. ۱۲۷.....
- شکل ۳-۴۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی از نانوذرات نیکل ترسیب شده بر روی نمونه‌های کاغذ کربنی با اعمال پالس‌های جریان دارای دامنه متفاوت. اعداد روی شکل‌ها بزرگی جریان پالس (بر حسب میلی‌آمپر) را نشان می‌دهند. مقدار بار عبوری از مدار در هر ترسیب برابر ۰/۴ کولمب می‌باشد. ۱۲۸.....
- شکل ۳-۴۷- وزن نیکل ترسیب شده بر روی نمونه‌های کاغذ کربنی بر حسب جریان ترسیب اعمال شده. ۱۲۹.....
- شکل ۳-۴۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی از نمونه‌های CNF/CP سنتز شده بر روی شعله اتانول به کمک نانوذرات نیکل ترسیب شده بر روی CP در جریان‌های مختلف. اعداد موجود بر روی شکل‌ها معرف جریان ترسیب (بر حسب میلی‌آمپر) می‌باشند. ۱۳۰.....
- شکل ۳-۴۹- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی از دو نمونه CNF/CP. اعداد مشخص شده بر روی تصاویر نشان دهنده جریان سنتز Ni/CP (بر حسب میلی‌آمپر) می‌باشند. ۱۳۱.....
- شکل ۳-۵۰- ولتاموگرام‌های مربوط به دو الکتروده Au/CP و Au/CNF/CP در محلول نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۳۳.....
- شکل ۳-۵۱- ولتاموگرام الکتروده CNF/CP در محلول نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۳۴.....
- شکل ۳-۵۲- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای دو الکتروده Pt/Au/CP و Pt/Au/CNF/CP در محلول هوازداپی شده نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. جریان‌ها نسبت به وزن پلاتین نرمال شده‌اند. ۱۳۵.....
- شکل ۳-۵۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای دو الکتروده Pt/Au/CP و Pt/Au/CNF/CP در محلول هوازداپی شده یک مولار متانول و نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۳۵.....
- شکل ۳-۵۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای شکل ۳-۵۳ که در آن جریان‌ها نسبت به وزن پلاتین نرمال شده‌اند. ۱۳۶.....
- شکل ۳-۵۵- پتانسیل‌های مربوط به کروئوپتانسیوگرام‌های اکسایش الکتروشیمیایی نمونه‌های CP با اعمال

عنوان

صفحه

- دانسیته جریان آندی ۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در الکترولیت های مختلف با غلظت یک مولار. شکل داخلی: دو کروئوپتانسیوگرام نمونه ثبت شده در حین اکسایش CP..... ۱۳۷
- شکل ۳-۵۶- گروه های اکسیژن دار مختلف که در اثر اکسایش بر روی کربن تشکیل می شوند..... ۱۳۸
- شکل ۳-۵۷- مقدار بار کاتدی حاصل از ولتاموگرام های چرخه ای ثبت شده در محلول یک مولار سولفوریک اسید با سرعت ۵۰ میلی ولت بر ثانیه پس از اکسایش الکتروشیمیایی نمونه های CP در الکترولیت های مختلف. شکل داخلی: دو ولتاموگرام نمونه..... ۱۳۹
- شکل ۳-۵۸- ظرفیت خازنی الکترودهای مختلف (اکسید شده در انواع الکترولیت ها) که از تقسیم میانگین جریان های آندی و کاتدی واقع در پتانسیل ۰/۶ ولت ولتاموگرام چرخه ای ثبت شده در سولفوریک اسید یک مولار بر سرعت پیمایش ولتاموگرام به دست آمده اند. سرعت پیمایش ولتاموگرام ها ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. شکل داخلی: دو ولتاموگرام نمونه..... ۱۴۰
- شکل ۳-۵۹- جریان پیک کاتدی ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای مختلف (اکسید شده در انواع الکترولیت ها) در محلول ۵ میلی مولار پتاسیم هگزا سیانوفرات (III) و یک مولار پتاسیم کلرید با سرعت پیمایش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. شکل داخلی: دو نمونه از ولتاموگرام های ثبت شده..... ۱۴۱
- شکل ۳-۶۰- جریان پیک آندی ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای مختلف (اکسید شده در انواع الکترولیت ها) در محلول ۵ میلی مولار هگزا آمین روتنیم (II) کلرید و یک مولار پتاسیم کلرید. سرعت پیمایش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. شکل داخلی: دو نمونه از ولتاموگرام های ثبت شده..... ۱۴۲
- شکل ۳-۶۱- جریان پیک آندی حاصل از ولتاموگرام های الکترودهای مختلف (اکسید شده در انواع الکترولیت ها) در محلول ۵ میلی مولار هیدروکینون و یک مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. شکل داخلی: ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای اکسید شده در الکترولیت سدیم نترات در حضور و غیاب هیدروکینون..... ۱۴۳
- شکل ۳-۶۲- کروئوپتانسیوگرام های ثبت شده در حین اکسایش الکتروشیمیایی نمونه های CP در محلول یک مولار سدیم نترات با اعمال دانسیته جریان های متفاوت (اعداد روی کروئوپتانسیوگرام ها میلی آمپر بر سانتی متر مربع می باشند). مقدار بار عبوری در همه آزمایشات یکسان است..... ۱۴۴
- شکل ۳-۶۳- ولتاموگرام های چرخه ای نمونه های CP در محلول یک مولار سولفوریک اسید پس از انجام الکترواکسایش در شرایط شکل ۳-۶۲. سرعت پیمایش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۱۴۵
- شکل ۳-۶۴- ولتاموگرام های چرخه ای نمونه های CP در محلول یک مولار سولفوریک اسید پس از انجام الکترواکسایش در شرایط شکل ۳-۶۲ و کاهش گروه های اکسیدی در شرایط شکل ۳-۶۳..... ۱۴۶
- شکل ۳-۶۵- بخش پایانی کروئوپتانسیوگرام الکترواکسایش نمونه CP با اعمال دانسیته جریان ۲۵ میلی آمپر

عنوان

صفحه

بر سانتی‌متر مربع در محلول یک مولار سدیم نیترات. شکل داخلی: کرونوپتانسیوگرام کامل..... ۱۴۶

شکل ۳-۶۶- ولتاموگرام‌های ثبت شده در محلول یک مولار سدیم نیترات پس از ۵ دقیقه غوطه‌وری الکترودها در محلول یک مولار مس (II) نیترات، شستشو با آب مقطر، و دو دقیقه اعمال پتانسیل ۰/۵- ولت. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. شکل داخلی: بزرگ‌نمایی ولتاموگرام الکتروود CP خام..... ۱۴۸

شکل ۳-۶۷- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود EOX-CP پوشیده شده با پلاتین در محلول‌های سولفوریک اسید نیم مولار، در غیاب و حضور یک مولار متانول، و نیز ولتاموگرام یک نمونه تجاری Pt/C بر روی CP در حضور متانول. سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۱۴۹

فهرست جداول

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| جدول ۱-۱- مشخصات انواع اصلی پیل سوختی..... | ۶ |
| جدول ۲-۱- واکنش‌های پیل سوختی متانولی مستقیم..... | ۱۰ |
| جدول ۳-۱- تعدادی از کربن‌های تجاری مورد استفاده در پیل‌های سوختی پلیمری به‌عنوان بستر الکتروکاتالیست..... | ۱۵ |
| جدول ۱-۲- دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده در انجام پایان‌نامه..... | ۵۴ |
| جدول ۱-۳- مؤلفه‌های منحنی‌های وزن‌سنجی حرارتی مربوط به نانولوله‌های کربنی..... | ۷۴ |
| جدول ۲-۳- پارامترهای به‌دست آمده از الکترودهای Pt _n /Au/CP..... | ۱۰۱ |
| جدول ۳-۳- غلظت سطحی، بهره‌وری پلاتین و فعالیت ویژه الکترودهای Pt/C/CP و Pt _n /Au/CP..... | ۱۰۷ |
| جدول ۴-۳- پارامترهای به‌دست آمده از برازش داده‌های شکل ۳-۴۳..... | ۱۲۴ |

۱- فصل اول: مقدمه، تاریخچه و تئوری

۱-۱- مقدمه

پیل سوختی یک پیل گالوانی است که انرژی آزاد واکنش شیمیایی بین یک سوخت و یک اکسنده را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. وجه تسمیه پیل سوختی نیز به همین علت می‌باشد. هر پیل سوختی دارای سه جزء اصلی می‌باشد: آند؛ جهت اکسایش سوخت، کاتد؛ جهت کاهش اکسنده و الکترولیت که نقش مبادله یون بین آند و کاتد را ایفا می‌نماید. پیل سوختی به‌عنوان یک مولد انرژی دارای شباهت‌ها و تفاوت‌هایی با سایر مولدهای انرژی نظیر باتری‌ها و موتورهای احتراق داخلی می‌باشد. پیل سوختی مانند باتری از یک واکنش الکتروشیمیایی جهت تولید انرژی الکتریکی بهره می‌گیرد، اما برخلاف باتری، که با اتمام واکنش دهنده‌ها دیگر قادر به تولید انرژی الکتریکی نیست، مادامی که سوخت و اکسنده در اختیار داشته باشد می‌تواند انرژی الکتریکی تولید نماید. شباهت پیل سوختی در مقایسه با موتورهای احتراق داخلی تولید پیوسته انرژی الکتریکی و تفاوت آن تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به الکتریکی بدون نیاز به احتراق سوخت می‌باشد. از نقطه نظر ترمودینامیکی، بازده تولید انرژی از طریق احتراق سوخت بسیار پایین‌تر از بازده تولید مستقیم انرژی در پیل سوختی می‌باشد که این یکی از برجسته‌ترین مزایای پیل سوختی نسبت به موتورهای احتراق داخلی به حساب می‌آید. به‌عنوان یک نکته قابل توجه می‌توان گفت که از نظر تئوری هر ماده‌ای که بتواند به‌صورت شیمیایی اکسید شود و نیز هر