بسم الله الرحمن الرحيم

٤٥٥٥٨

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تحویل مدارک

۱۳۸۲ /۱/ ۲۰

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی(شیمی فیزیک)

مطالعه روش تهیه الکتروکاتالیست پلاتین با کربن بلک ایرانی برای پیل سوختی

توسط:

الیاس شمس

استادراهنما:

دکتر حسین غریبی

تابستان ۸۱

۴۵۸۵۸

بسمه تعالی

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 شیمی است که در سال ۱۳۸۱ در دانشکدهٔ علوم پایه دانشگاه تربیت مدرّس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر حسین غرمی، مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ——— 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 اهدا کند. 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 الیاس شمس دانشجوی رشته شیمی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام‌خانوادگی: الیاس شمس

تاریخ و امضا: ۸۱/۸/۲۵

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

اعضای هیئت داوران نسخهٔ نهایی پایان نامه آقای الیاس شمس

تحت عنوان: **مطالعه روش تهیه الکتروکاتالیست پلاتین باکربن بلک ایرانی برای پیل سوختی**

را از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجهٔ کارشناسی ارشد مورد تائید قرار دادند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبهٔ علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	آقای دکتر حسین غریبی	دانشیار	
۲- استاد ناظر	آقای دکتر ناصر هادی‌پور	استادیار	
۳- استاد ناظر	آقای دکتر امیرعباس رفعتی	استادیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر ناصر هادی‌پور	استادیار	

تقدیم به: پدر بزرگوار و مادر عزیز و مهربانم

که اولین آموزگار و مشوق من در راه کسب علم
و دانش بودند و با ایثار وجود خویش راه رسیدن
به مدارج علمی را برای من مهیا ساختند.

تقدیم به: همسر صبور و فداکارم

که همواره یاوری همراه در زندگی مشترک بوده
و امکان فراغت فکری در جهت ادامه تحصیل را
برایم فراهم آورد و در کمال صداقت مشوق من بود.

تقدیم به: دختر نازنین و دلبندم مریم

تقدیر و تشکر

خدا را شکر می کنم که لطف و عنایت خود را ارزانی داشت تا یکی از مدارج علمی را با موفقیت سپری کنم.

از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر حسین غریبی که زحمت راهنمایی این پایان نامه را تقبل فرمودند و در طول دوران تحصیل از راهنماییهای ارزنده ایشان بهره مند بودم کمال تشکر را دارم. از آقایان دکتر ناصر هادی پور و دکتر امیر عباس رفعتی که زحمت مطالعه پایان نامه را پذیرفتند و درجلسه دفاع از پایان نامه حضور یافتند خالصانه تشکر می کنم. ازآقای رسول عبدالله میرزایی، دانشجوی دوره ی دکترای شیمی فیزیک که طی مدت اجرای این پایان نامه همواره مساعدت ها و راهنماییهای ایشان کارگشا بوده و در واقع نقش استادمشاوررا ایفا کردند صمیمانه تشکرمی کنم. ازرییس محترم بخش شیمی، جناب آقای دکتر خدایار قلیوند که با همکاری و مساعدت خود نقش ارزنده ای در اجرای پایان نامه داشتند صادقانه تشکر می کنم. ازآقایان ژیانی ، خیرمند، محمودی و سایر دوستانی که در آزمایشگاه از مساعدتها و نظرات آنها بهره مند بودم بسیار سپاسگزارم. از کارکنان محترم دانشکده علوم پایه در حوزه معاونت آموزشی، معاونت پژوهشی و معاونت اداری و مالی تشکر و قدردانی میکنم.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول : کلیات

۱-۱ مقدمه ۲

۱-۲ مشخصات عمومی پیل‌های سوختی ۳

۱-۲-۱ تاریخچه پیل‌های سوختی ۳

۱-۲-۲ کاربردهای پیل سوختی ۴

۱-۲-۳ ساختار پیل سوختی ۵

۱-۲-۴ غشاء ۸

۱-۲-۵ مجموعه غشاء – الکترود (MEA) ۹

۱-۲-۶ الکترود گازی نفوذی ۱۰

۱-۲-۷ لایه گازی نفوذی ۱۲

۱-۲-۸ صفحات دوقطبی ۱۳

۱-۲-۸-۱ شیارها در صفحات دوقطبی ۱۴

۱-۳- کربن ۱۹

۱-۳-۱ مقدمه ۱۹

۱-۳-۲ گرافیت ۲۰

۱-۳-۲-۱ شکلهای مربوط به گرافیت ۲۳

۱-۳-۲-۱-۱ تک کریستال ذرات گرافیت و کیش ۲۳

۱-۳-۲-۱-۲ الیاف کربن و ویسکرها ۲۴

۱-۳-۲-۱-۳ مواد کربنی دانه دانه ۲۴

۱-۳-۲-۱-۴ کاربین‌ها و کربولیت‌ها ۲۵

فهرست مطالب

عنوان صفحه

۳-۳-۱ الماس ۲۶

۱-۳-۳-۱ اشکال مربوط به الماس ۲۸

۴-۳-۱ فلورن‌ها ۲۹

۱-۴-۳-۱ منشأ فلورن‌ها ۲۹

۲-۴-۳-۱ نانوتیوب کربن ۳۱

۳-۴-۳-۱ ساختارهای فلورن ۳۳

۴-۴-۳-۱ ساختار نانوتیوب ۳۶

۵-۴-۳-۱ نانوتیوب‌های چند دیواره ۳۷

۶-۴-۳-۱ نانوتیوب‌ها تک دیواره ۳۸

۷-۴-۳-۱ خواص نانوتیوب‌های با پایه کربن ۳۹

۸-۴-۳-۱ خواص مکانیکی نانوتیوب‌های کربن ۴۰

۱-۸-۴-۳-۱ قدرت کشسانی نانوتیوب‌های کربن ۴۰

۲-۸-۴-۳-۱ قابلیت ارتجاعی نانوتیوب‌های کربن ۴۱

۳-۸-۴-۳-۱ خواص انتقال حرارت ۴۲

۴-۸-۴-۳-۱ خواص هدایت و مقاومت ۴۳

۹-۴-۳-۱ تولید نانوتیوب‌های چند دیواره و تک دیواره ۴۵

۱۰-۴-۳-۱ کاربرد نانوتیوب‌ها ۴۵

۱۱-۴-۳-۱ ذخیره انرژی در نانوتیوب‌ها ۴۶

۵-۳-۱ سایر شکلهای کربن ۴۶

۶-۳-۱ کربن به عنوان پایه الکتروکاتالیست ۴۷

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۱-۶-۳-۱ تأثیر پایه کربنی لازم برای پوشش پلاتینی، بر کارایی الکترود ۴۷

۲-۶-۳-۱ تأثیر خوردگی ذرات کربن بر الکترو کاتالیست پیل سوختی ۴۸

۳-۶-۳-۱ اثر اندازه ذرات و ریز ساختار کاتالیست پلاتین ۴۹

۴-۶-۳-۱ ترسیب الکتروشیمیایی پلاتین ۵۰

۵-۶-۳-۱ بررسی تأثیر پارامتر شبکه کاتالیست بر کارآیی آن ۵۱

۶-۶-۳-۱ ترسیب پلاتین روی تیتانیوم ۵۱

۷-۶-۳-۱ اثرات ولتامتری چرخه‌ای بر سطح الکتروکاتالیست پلاتین ۵۲

۸-۶-۳-۱ روش تهیهٔ اکسید پلاتین پوشش داده شده روی تیتانیوم ۵۳

۹-۶-۳-۱ اثر شرایط بهینه بر ساختار و فعالیت کاتالیستی پلاتین با پایه کربنی ۵۳

فصل دوم : مواد و روشها

۱-۲ مقدمه ۵۷

۲-۲ تهیه نمونه ۵۷

۱-۲-۲ مشخصات کربن بلک‌های مورد استفاده ۵۹

۳-۲ آماده سازی نمونه ۶۱

۱-۳-۲ شستشوی نمونه‌ها ۶۱

۲-۳-۲ فرآوری نمونه‌ها ۶۲

۴-۲ تهیه کربن پلاتینه ۱۰٪ ۶۳

۱-۴-۲ تهیه کربن پلاتینه ۱۰٪ به روش احیاء مستقیم ۶۳

۲-۴-۲- تهیه کربن پلاتینه ۱۰٪ به روش احیاء غیرمستقیم ۶۳

۱-۲-۴-۲ تهیه دی اکسید پلاتین ۶۴

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۲-۲-۴-۲ افزایش دی اکسید پلاتین به کربن ۶۵

۲-۲-۴-۳ احیاء پلاتین روی ذرات کربن ۶۵

۲-۵ ساخت الکترود گازی نفوذی ۶۶

۲-۶ مطالعه خواص الکتروشیمیایی الکترودهای ساخته شده ۶۷

۲-۶-۱ پلاریزاسیون در پیلهای سوختی ۷۰

۲-۶-۱-۱ پلاریزاسیون سینتیکی (فعالسازی) ۷۰

۲-۶-۱-۲ پلاریزاسیون اهمی ۷۰

۲-۶-۱-۳ پلاریزاسیون غلظتی ۷۱

۲-۶-۱-۴ مجموع پلاریزاسیون الکترود ۷۲

۲-۶-۱-۵ مجموع ولتاژ پیل ۷۲

۲-۷ بررسی خواص ساختاری الکتروکاتالیست ۷۳

۲-۸ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۷۴

۲-۹ پراش اشعه ایکس ۷۵

فصل سوم: نتایج و بحث

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

۳-۲ آنالیز طیف‌های XRD برای نمونه کربنی N-339 در روشهای مختلف احیای پلاتین ۸۸

۳-۲-۱ محاسبه قطر ذره و پارامتر شبکه ۹۰

۳-۳ تعیین سطح و منافذ نمونه کربنی N-339 ..... ۹۷

۳-۴ بررسی تصاویر SEM ۹۷

۳-۵ آنالیز عنصری نمونه کربنی N-339 حاوی پلاتین حاصل از روشهای مختلف احیاء ۱۰۰

۳-۶ نتیجه‌گیری کلی ۱۰۱

منابع ۱۰۲

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 اسیدی است.

در این کار ٦ نوع پایه کربنی شامل: N-220 ، N-330 ، N-339 ، N-375 ، N-550 و N-660 بکار برده شده و الکتروکاتالیست‌های کربن پلاتینه با دو روش متفاوت احیای مستقیم و احیای غیرمستقیم ساخته شد. در روش احیای مستقیم سدیم فرمات بعنوان عامل کاهنده استفاده شد و در روش دوم، ابتدا دی اکسید پلاتین بر روی پایه کربنی قرار داده شد و سپس با روشهای متفاوت احیا شد.

تأثیر پایه کربنی کاتالیست پلاتین و روش تهیه الکتروکاتالیست در زیر ساختار لایه واکنش و در نهایت عملکرد الکترود گازی نفوذی برای واکنش کاهش اکسیژن توسط روشهای الکتروشیمیایی و XRD و SEM و جذب سطحی N_2 و CHN مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج نشان داد که شرایط بهینه برای تهیه الکتروکاتالیست و پایه کربنی در بارگذاری ۰/۵ mg/cm^2 پلاتین در لایه واکنش بترتیب روش احیای مستقیم با سدیم فرمات و پایه کربنی N-339 بودند.

فصل اول

کلیات

۱-۱ مقدمه

کاهش روز افزون منابع فسیلی نیاز به استفاده از یک منبع جایگزین را پر رنگ‌تر کرده است. در این میان، فن‌آوری پیل سوختی به عنوان یکی از راهکارهای عملی، مورد توجه واقع شده است. سیستم‌های پیل سوختی به عنوان یکی از منابع تولید کننده انرژی در قرن آینده دارای اهمیت بسیار زیادی هستند که خطرات زیست محیطی را برای جامعه بشری به همراه نداشته و به علت عدم تبعیت از چرخهٔ کارنو[1] دارای بازده بالای انرژی بوده و باعث صرفه جویی در مصرف سوخت می‌گردند.

پیل سوختی سیستم تبدیل کننده انرژی شیمیایی ذخیره شده سوخت (هیدروژن) به انرژی الکتریکی است. در این سیستم سوخت با یک اکسیدان (اکسیژن) واکنش می‌دهد و آب تولید می‌شود. هیدروژن در الکترود آند اکسید شده و به پروتون و الکترون تبدیل می‌شود و اکسیژن در کاتد احیا می‌شود. الکترون تولید شده در آند به علت اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد به سمت کاتد می‌رود و جریان الکتریسیته برقرار می‌گردد. یک تک پیل سوختی نمی‌تواند برق موردنظر را تأمین کند، لذا تعداد زیادی از تک سلول‌های پیل سوختی روی هم گذاشته شده و به صورت سری به هم وصل می‌شوند. مشکلات مربوط به کنترل و ذخیره سازی و هدایت اکسیژن و هیدروژن به این تک پیل‌ها دارای مشکلات خاصی هستند. گرم شدن پیل حین کار کردن و جا دادن پیل در جاهای کوچک مانند دوربین و تلفن همراه، مشکلات بعدی هستند.

پیل سوختی گاز هیدروژن را با بازدهی زیاد و انتشار گازهای مضر به میزان بسیار کم، به

---

[1] Carnot Cycle

برق تبدیل می‌کند. هیدروژن از راه‌های مختلفی می‌تواند تولید شود. مانند الکترولیز آب و یا از طریق تبدیل متانول و یا هیدروکربن‌های دیگر. هیدروژن، هم در حجم‌های کم و هم در حجم‌های زیاد قابل تهیه و عرضه است. در چند سال اخیر پیشرفت‌های زیادی در مورد عملکرد و قیمت پیل‌های سوختی حاصل شده است و پیشرفت‌های بیشتری نیز طی سال‌های آینده حاصل خواهد شد که به همراه تکامل فن‌آوری تولید هیدروژن، ذخیره و حمل و نقل آن باعث دست‌یابی به مواردی خواهد شد که نیازهای فراگیر و سیستم‌های انرژی همراه با محیط زیست را جوابگو باشد. در سال‌های آینده مصرف جهانی از سوخت‌های فسیلی که کربن زیاد دارند به سوی سوخت‌هایی که کربن کم‌تر دارند خواهد بود.

۲-۱ مشخصات عمومی پیل‌های سوختی

۱-۲-۱ تاریخچه پیل‌های سوختی

پیل سوختی اولین بار در سال ۱۸۳۹ میلادی توسط ویلیام گروو[1] ابداع گردید. این پیل با الکترولیت اسید سولفوریک انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌نمود، اما از آن جا که ظرفیت تولید انرژی آن کم بود و از طرف دیگر هزینه ساخت آن بسیار زیاد بود، به عنوان یک دستاورد تحقیقاتی، چندان موردتوجه قرار نگرفت. تلاش دانشمندان بزرگی چون jacques، Mond، Haber و همکاران و شاگردان آن‌ها منجر به درک علمی پیل سوختی و شناخت تنگناهای این فن‌آوری گردید و سپس در لابلای مقالات و مجلات علمی باقی ماند.

[1] William Grove

از سال ۱۹٤۰ میلادی به بعد دوره جدیدی در تاریخچه پیل سوختی آغاز شد و تا به امروز منجر به توسعه فن‌آوری پیل سوختی و کاربرد علمی این فن‌آوری گردیده است. امروزه تحقیقات و تلاش‌های گسترده‌ای در جهت ارتقاء ظرفیت، کاهش هزینه‌های ساخت، بهره‌برداری و توسعه ویژگی‌های کاربردی پیل‌های سوختی در جریان است و رقابت چشم‌گیری بین شرکت‌های بزرگ جهان در این زمینه وجود دارد.

۲-۲-۱ کاربردهای پیل سوختی

پیل‌های سوختی با غشای تعویض پروتون، در تکنولوژی پیل‌های سوختی نسبتاً تازه وارد هستند. پیشرفت این پیل‌های سوختی از سال ۱۹۵۰ میلادی به بعد آغاز گردید. پس از این که فن‌آوری‌های پیشرفته فضایی ناسا[1]، از جمله پیل‌های سوختی در اختیار صنایع آمریکا قرار داده شد، استفاده از آن در اتومبیل و موارد دیگر شتاب گرفت و از جمله، کاربردهای پیل سوختی به منازل نیز توسعه پیدا کرد. در آلمان تولید و فروش مولدهای برق پیل سوختی که با گاز طبیعی خانگی کار می‌کنند، آغاز شده است. این پیل سوختی، ۵۰ کیلووات برق و مقداری حرارت تولید می‌کند که می‌تواند برق و حرارت یک خانه معمولی را تأمین کند.

از پیل سوختی غشایی[2] (PEMFC) اغلب در صنعت فضایی (فضاپیما و ماهواره) استفاده می‌شود، که دمای کاری آن مناسب‌تر است. فن‌آوری این نوع پیل انحصاراً در دست ناسا بود که از چند سال پیش تحت قراردادهای خاصی، به بخش صنعت و آزمایشگاه‌های ملی آمریکا واگذار شده است.

---

[1] NASA
[2] Proton Exchange Membrane Fuel Cell