

سپاس و ستایش خدای را که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

سپاسی با تمام وجود از پدر بزرگوار و مادر مهربانم

آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند، سختی ها را به جان خریدند و خود را سپر بلای مشکلات و ناملایمات کردند تا من به دور از هردغدغه و پریشانی به این نقطه رسم و در راه علم گام بردارم.

و سپاس بیکران دارم از جناب آقای دکتر خسروی استاد دلسوز که مرا در انجام این مهم روشنگر و راهنما بودند. همچنین لازم است از زحمات و پیگیری های ایشان در جهت سرعت بخشیدن به ساخت، تجهیزسازی و راه اندازی آزمایشگاه نانوفناوری از صمیم قلب تشکر داشته باشم.

شایسته است از زحمات بی دریغ دیگر اساتید گرانقدر آقایان دکتر نوربخش، دکتر موحدی، دکتر سبزیان و دکتر شمس که در این مقطع تحصیلی افتخار شاگردی آن ها را داشتم و همچنین خانم دکتر رشیدندیمی که ارزیابی این پایان نامه را بر عهده داشتند، صمیمانه کمال تشکر را داشته باشم.

در پایان سپاس فراوان دارم از همدلی، همراهی و همگامی دوستان عزیزم در این مقطع تحصیلی به ویژه دوستانی که در اتمام و ارائه پایان نامه مرا یاری رساندند.

آرزوی موفقیت در تمامی عرصه زندگی برای ایشان خواستارم.

به امید آنکه جز به خدمت خلق نکوشم.

مجتبی مسعودی - اسفندماه ۹۱





دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم و فناوری های نوین

گروه نانو فناوری

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی نانوفناوری گرایش نانوشیمی

طراحی و ساخت یک پیل سوختی متانولی مستقیم بدون غشاء با واکنش گر مخلوط

استاد راهنما:

دکتر محسن خسروی بابادی

پژوهشگر:

مجتبی مسعودی

اسفندماه ۱۳۹۱

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات

و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه

متعلق به دانشگاه اصفهان است.



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم و فناوری های نوین

گروه نانو فناوری

پایان نامه ی کارشناسی ارشد رشته ی نانوفناوری گرایش نانوشیمی
آقای مجتبی مسعودی تحت عنوان

طراحی و ساخت یک پیل سوختی متانولی مستقیم بدون غشاء با واکنشگر مخلوط

در تاریخ ۱۳۹۶/۱۲/۱۹ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد/ استادان راهنمای پایان نامه دکتر با مرتبه ی علمی امضا

۲- استاد/ استادان داور داخل گروه دکتر با مرتبه ی علمی امضا

۳- استاد/ استادان داور خارج از گروه دکتر با مرتبه ی علمی امضا

امضای مدیر گروه

دکتر محسن خسروی

چکیده

در مسیر توسعه پیل‌های سوختی متانولی مستقیم محدودیت‌هایی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به هزینه بالای ساخت، پایین بودن سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی، مسمومیت الکتروکاتالیست، نشت متانول از محفظه‌ی آندی به محفظه‌ی کاتدی از میان غشای پلیمری و تخریب غشاء پلیمری اشاره نمود. در سال‌های اخیر محققان در پی یافتن راهکارهایی جهت کاهش این محدودیت‌ها برآمدند که از آن جمله می‌توان به استفاده از الکتروکاتالیست‌های گزینش‌پذیر جایگزین پلاتین و حذف غشای پلیمری اشاره نمود. در این پژوهش از این دو راهکار جهت ساخت پیل سوختی متانولی مستقیم با واکنش‌گر مخلوط بدون غشاء استفاده شده است. این نوع پیل‌های سوختی به دلیل مخلوط شدن سوخت و اکسیدان نیازمند استفاده از الکتروکاتالیست‌های آندی و کاتدی با گزینش‌پذیری بالا هستند. بر این اساس الکتروکاتالیست پلاتین-روتینیم بر روی بستر کربنی (PtRu/C) به عنوان الکتروکاتالیست آندی برای اکسایش متانول و الکتروکاتالیست روتینیم-سلنیم بر روی بستر کربنی (RuSe/C) به عنوان الکتروکاتالیست کاتدی، به دلیل گزینش‌پذیری در واکنش احیای اکسیژن، استفاده شد. با توجه به گزارش‌های پیشین نسبت مولی ۱ به ۱ پلاتین به روتینیم، به دلیل فعالیت الکتروکاتالیستی و مقاومت بالاتر در برابر مسمومیت ناشی از واسطه‌های تولید شده در اکسایش متانول، و نسبت مولی ۴ به ۱ روتینیم به سلنیم، به دلیل بالاتر بودن فعالیت الکتروکاتالیستی کاتدی، انتخاب شد. از کربن سیاه به عنوان بستر هر دو الکتروکاتالیست و روش مایکروویو-پلی‌ال به عنوان روش ساخت آن‌ها استفاده شد. دو الکتروکاتالیست آندی و کاتدی به روش‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی ماوراء بنفش-مرئی، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پرتو ایکس با تفکیک انرژی، ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پیمایش خطی مشخصه‌یابی شدند. در ادامه یک پیل سوختی بدون غشاء با استفاده از لایه‌نشانی الکتروکاتالیست‌ها بر روی پارچه‌ی کربنی و قراردادن الکترودهای حاصل در یک محفظه‌ی پلیمری ساخته شد و با استفاده از کروئوپتانسیومتری، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و ترسیم منحنی‌های قطبش مشخصه‌یابی شد. اثر تغییرات دما، غلظت، فاصله دو الکترودها، سرعت جریان محلول آندی، اثر نشانیدن زیرلایه کربنی و نحوه نشانیدن کاتالیست بر روی عملکرد پیل بررسی شد. بیشترین مقدار دانسیته توان خروجی گرفته شده از پیل سوختی ساخته شده ۴ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع ثبت شد.

کلمات کلیدی: پیل سوختی متانولی مستقیم با واکنش‌گر مخلوط بدون غشاء، الکتروکاتالیست گزینش‌پذیر، نشت متانول

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: کلیات پژوهش

۱-۱-۱- مقدمه	۱
۲-۱- تاریخچه پیل سوختی	۲
۳-۱- قوانین پایه‌ای و اصطلاحات رایج در پیل سوختی	۳
۱-۳-۱- پتانسیل استاندارد پیل سوختی	۳
۲-۳-۱- پتانسیل تعادلی پیل سوختی	۵
۱-۲-۳-۱- عوامل مؤثر بر پتانسیل تعادلی پیل سوختی	۵
۱-۱-۲-۳-۱- دما	۵
۲-۱-۲-۳-۱- فشار	۵
۳-۱-۲-۳-۱- غلظت	۶
۳-۳-۱- بازده ترمودینامیکی پیل سوختی	۷
۴-۳-۱- پتانسیل مدار باز	۷
۵-۳-۱- پتانسیل اختلاط	۷
۶-۳-۱- ولتاژ و اضافه ولتاژ پیل سوختی	۸
۱-۶-۳-۱- اضافه پتانسیل فعالسازی سطحی (سینتیکی)	۹
۲-۶-۳-۱- اضافه پتانسیل اهمی	۱۱
۳-۶-۳-۱- اضافه ولتاژ انتقال جرم (غلظتی)	۱۱
۷-۳-۱- مشخصات شایستگی مریت	۱۲
۴-۱- انواع پیل‌های سوختی	۱۲
۱-۴-۱- پیل سوختی اکسید جامد	۱۲
۲-۴-۱- پیل سوختی فسفریک اسید	۱۳
۳-۴-۱- پیل سوختی قلیایی	۱۴
۴-۴-۱- پیل سوختی کربنات مذاب	۱۴
۵-۴-۱- پیل سوختی پلیمری	۱۵

۱-۵- پیل سوختی متانولی مستقیم.....	۱۶
۱-۶- اجزای پیل سوختی متانولی مستقیم.....	۱۸
۱-۶-۱- الکتروود آندی.....	۱۸
۱-۶-۱-۱- لایه الکتروکاتالیستی آند.....	۱۸
۱-۶-۲- الکتروود کاتدی.....	۱۹
۱-۶-۲-۱- لایه الکتروکاتالیستی کاتد.....	۲۰
۱-۶-۳- الکتروولیت.....	۲۱
۱-۶-۳-۱- غشای الکتروولیتی پلیمری.....	۲۱
۱-۶-۳-۲- الکتروولیت مایع.....	۲۲
۱-۶-۴- بستر کاتالیست.....	۲۴
۱-۶-۵- لایه نفوذ گاز.....	۲۵
۱-۶-۶- جمع کننده جریان.....	۲۶
۱-۶-۷- محفظه پیل سوختی.....	۲۶
۱-۶-۸- واکنش های کاتدی و آندی پیل سوختی متانولی مستقیم.....	۲۶
۱-۶-۸-۱- واکنش کاتدی احیای اکسیژن.....	۲۶
۱-۶-۸-۲- واکنش آندی اکسایش متانول.....	۲۷
۱-۷- ساده سازی و کاهش محدودیت های توسعه پیل های سوختی متانولی مستقیم.....	۲۹
۱-۷-۱- پیل سوختی متانولی مستقیم بدون غشاء.....	۳۰
۱-۷-۲- پیل سوختی متانولی مستقیم با واکنش گر مخلوط.....	۳۲
۱-۸- روش های ساخت الکتروکاتالیست کاتدی و آندی روتنیم-سلنیم و پلاتین-روتنیم بر روی بستر کربنی.....	۳۶
۱-۸-۱- روش رسوب گیری شیمیایی.....	۳۶
۱-۸-۲- روش تجزیه حرارتی.....	۳۶
۱-۸-۳- سنتز در محیط آبی.....	۳۷
۱-۸-۴- روش تلقیح.....	۳۷
۱-۸-۵- روش کلوئیدی.....	۳۸
۱-۸-۶- رسوب الکتروشیمیایی.....	۳۸

عنوان

صفحه

۳۹	۷-۸-۱- روش التراسونیک.....
۳۹	۸-۸-۱- روش تابش گاما.....
۴۰	۹-۸-۱- روش سیال فوق بحرانی.....
۴۱	۱۰-۸-۱- روش میکروویو پلی-أل.....
۴۳	۹-۱- روش‌های مطالعه‌ی کاتالیست‌ها و پیل سوختی.....
۴۳	۱-۹-۱- روش‌های فیزیکی.....
۴۳	۱-۱-۹-۱- طیف‌سنجی ماوراء بنفش- مرئی.....
۴۴	۱-۹-۱-۲- پراش پرتو ایکس.....
۴۵	۱-۹-۱-۳- روش پرتو ایکس با تفکیک انرژی.....
۴۶	۱-۹-۱-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۴۷	۱-۹-۲- روش‌های الکتروشیمیایی.....
۴۷	۱-۹-۲-۱- ولتامتری چرخه‌ای.....
۴۷	۱-۹-۲-۱- محاسبه سطح واقعی کاتالیست پلاتین با استفاده از ولتاموگرام جذب و واجذب هیدروژن.....
۵۰	۱-۹-۲-۲- ولتامتری پیمایش خطی.....
۵۰	۱-۹-۲-۳- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.....
۵۲	۱-۹-۲-۴- کرونو پتانسیومتری.....
۵۲	۱-۹-۲-۵- منحنی قطبش.....

فصل دوم: بخش تجربی

۵۴	۱-۲- مواد شیمیایی و قطعات مورد نیاز.....
۵۵	۲-۲- دستگاه و تجهیزات مورد استفاده.....
۵۶	۳-۲- ساخت کاتالیست.....
۵۷	۱-۳-۲- ساخت کاتالیست روتنیم-سلنیم بر روی بستر کربنی و فاقد بستر کربنی.....
۵۹	۲-۳-۲- ساخت کاتالیست پلاتین-روتنیم بر روی بستر کربنی و فاقد بستر کربنی.....
۵۹	۳-۳-۲- ساخت کاتالیست روتنیم بر روی بستر کربنی و فاقد بستر کربنی.....
۶۰	۴-۳-۲- ساخت کاتالیست پلاتین بر روی بستر کربنی و فاقد بستر کربنی.....
۶۰	۴-۲- اصلاح کربن سیاه (بستر کاتالیست).....
۶۰	۵-۲- اصلاح حرارتی کاتالیست.....

عنوان

صفحه

۶۱	۶-۲- تهیه جوهر کاتالیست.....
۶۲	۷-۲- ساخت سیستم پیل سوختی متانولی مستقیم با واکنش گر مخلوط بدون غشاء.....
۶۲	۱-۷-۲- بدنه پیل سوختی.....
۶۳	۲-۷-۲- ساخت الکتروود آندی و کاتدی.....
۶۳	۱-۲-۷-۲- بستر الکتروودی.....
۶۳	۲-۲-۷-۲- زیرلایه کاتالیستی.....
۶۴	۳-۲-۷-۲- الکتروود آندی.....
۶۵	۴-۲-۷-۲- الکتروود کاتدی.....
۶۶	۳-۷-۲- الکتروولیت.....
۶۶	۴-۷-۲- سوخت.....
۶۶	۵-۷-۲- اکسیدان.....
۶۷	۶-۷-۲- جداساز.....
۶۷	۷-۷-۲- جمع کننده جریان.....
۶۸	۸-۷-۲- ورقه سیلیکون.....
۷۱	۹-۷-۲- مرطوب ساز گاز.....
۷۱	۱۰-۷-۲- پمپ جریان محلول آندی.....
۷۲	۸-۲- مشخصات پیل های سوختی ساخته شده.....
۷۳	۹-۲- مطالعه کاتالیست روتنیم-سلنیم و پلاتین-روتنیم به روش های فیزیکی.....
۷۳	۱-۹-۲- طیف سنجی ماوراء بنفش- مرئی.....
۷۴	۲-۹-۲- پراش پرتو ایکس.....
۷۵	۳-۹-۲- پرتو ایکس با تفکیک انرژی.....
۷۵	۴-۹-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۷۶	۱۰-۲- مطالعه کاتالیست روتنیم-سلنیم و پلاتین-روتنیم به روش های الکتروشیمیایی.....
۷۷	۱-۱۰-۲- ولتامتری چرخه ای.....
۷۷	۲-۱۰-۲- ولتامتری پیمایش خطی.....
۷۷	۱۱-۲- بررسی های الکتروشیمیایی پیل های سوختی ساخته شده.....
۷۷	۱-۱۱-۲- منحنی قطبش.....

عنوان	صفحه
۲-۱۱-۲- کرونیپتانسیومتری.....	۷۸
۲-۱۱-۳- طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی.....	۷۹
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	
۳-۱-۱- مطالعه کاتالیست روتنیم-سلنیم و پلاتین-روتنیم به روش های فیزیکی.....	۸۰
۳-۱-۱-۱- بررسی کاتالیست به روش طیف سنجی ماوراء بنفش-مرئی.....	۸۰
۳-۱-۱-۲- بررسی کاتالیست به روش پراش پرتو ایکس.....	۸۲
۳-۱-۱-۳- بررسی کاتالیست به روش پرتو ایکس با تفکیک انرژی.....	۸۴
۳-۱-۱-۴- بررسی کاتالیست به روش میکروسکوپ الکترونی روبشی.....	۸۶
۳-۲-۱- مطالعه کاتالیست روتنیم-سلنیم و پلاتین-روتنیم به روش الکتروشیمیایی.....	۸۷
۳-۲-۱-۱- ولتامتری چرخه ای.....	۸۷
۳-۲-۱-۲- مقایسه جذب و واجذب کاتالیست های پلاتین و پلاتین-روتنیم بر روی بستر کربنی به روش ولتامتری چرخه ای.....	۸۸
۳-۲-۱-۳- مقایسه اکسایش متانول بر روی کاتالیست پلاتین-روتنیم بر روی بستر کربنی و پلاتین بر روی بستر کربنی.....	۸۵
۳-۲-۲-۱- ولتامتری پیمایش خطی.....	۹۰
۳-۲-۲-۲- مقایسه ی کاتالیست های مختلف سنتز شده روتنیم-سلنیم بر روی بستر کربنی در واکنش احیای اکسیژن.....	۹۰
۳-۲-۲-۳- مقایسه فعالیت الکتروکاتالیستی روتنیم-سلنیم و روتنیم بر روی بستر کربنی.....	۹۱
۳-۲-۳-۱- بررسی تأثیر حضور متانول بر واکنش احیای اکسیژن بر روی پلاتین و روتنیم-سلنیم بر روی بستر کربنی.....	۹۲
۳-۳-۱- مطالعه پیل سوختی به روش الکتروشیمیایی.....	۹۴
۳-۳-۱-۱- منحنی قطبش.....	۹۴
۳-۳-۱-۲- تأثیر دما بر عملکرد پیل سوختی.....	۹۴
۳-۳-۱-۳- تأثیر غلظت سوخت (متانول) بر عملکرد پیل سوختی.....	۹۵
۳-۳-۱-۴- اثر فاصله بین دو الکتروود بر عملکرد پیل سوختی.....	۹۶
۳-۳-۱-۵- اثر سرعت جریان محلول آندی بر عملکرد پیل سوختی.....	۹۷

۹۸.....	۳-۳-۱-۵- اثر زیر لایه کاتالیستی بر عملکرد پیل سوختی.....
۱۰۰.....	۳-۳-۱-۶- تأثیر نحوه بارگذاری الکتروکاتالیست آندی بر عملکرد پیل سوختی.....
۱۰۱.....	۳-۳-۱-۷- مقایسه میزان تأثیر دما و غلظت بر عملکرد پیل سوختی.....
۱۰۲.....	۳-۳-۲- کروئوآمپرومتری.....
۱۰۲.....	۳-۳-۲-۱- بررسی پتانسیل مدار باز و پایداری آن.....
۱۰۳.....	۳-۳-۳- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.....
۱۰۴.....	۳-۳-۱- تأثیر تغییرات جریان.....
۱۰۲.....	۳-۳-۲- تأثیر تغییرات دما.....
۱۰۵.....	۳-۳-۳- تأثیر نشانندن زیر لایه کربنی پشت الکتروکاتدی.....
۱۰۶.....	۳-۴- نتیجه گیری.....
۱۰۷.....	۳-۵- پیشنهادات.....
۱۰۸.....	۳-۶- مراجع.....

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- مقایسه بازده ترمودینامیکی پیل سوختی و چرخه کارنو	۷
شکل ۲-۱- یک منحنی به دست آمده از معادله باتلر ولمر	۹
شکل ۳-۱- نمونه‌ای از یک منحنی تافل	۱۰
شکل ۴-۱- پیل سوختی میکروبی	۱۶
شکل ۵-۱- نحوه انتقال یون پروتونوم از غشاء	۲۲
شکل ۶-۱- مسیر چند مرحله‌ای اکسایش متانول	۲۸
شکل ۷-۱- مکانیسم اکسایش متانول	۲۹
شکل ۸-۱- ساختار پیل سوختی بدون غشاء توسط فریگنو	۳۰
شکل ۹-۱- ساختار پیل سوختی ساخته شده توسط جایاشری	۳۱
شکل ۱۰-۱- ساختار پیل سوختی ساخته شده توسط ویلکینسون	۳۲
شکل ۱۱-۱- ساختار پیل سوختی هوازی (الف) و غیرهوازی (ب) ساخته شده توسط ویلکینسون	۳۳
شکل ۱۲-۱- ساختار پیل سوختی با واکنش گر مخلوط ساخته شده توسط بارتون	۳۴
شکل ۱۳-۱- ساختار پیل سوختی ساخته شده توسط پرستنال	۳۵
شکل ۱۴-۱- سامانه‌ی سنتز به روش سیال فوق بحرانی	۴۱
شکل ۱۵-۱- ولتاموگرام جذب و واجذب هیدروژن	۴۹
شکل ۱۶-۱- پیک واجذب هیدروژن بزرگ‌نمایی شده از شکل (۱-۱۵)	۴۹
شکل ۱۷-۱- نمونه نمودار نایکوئیست پیل سوختی با سه حلقه	۵۲
شکل ۱۸-۱- نمونه‌ای از یک منحنی قطبش	۵۳
شکل ۱-۲- میکروویو جهت تأمین حرارت مورد نیاز و یکنواخت را جهت احیای یون‌های فلزی	۵۸
شکل ۲-۲- آون خلأ جهت خشک کردن و خارج ساختن حلال از نانوذرات سنتزی	۵۸
شکل ۳-۲- حمام التراسونیک جهت حل کردن، پخش کردن و یکنواخت ساختن ماده درحلال	۵۸
شکل ۴-۲- سانتریفوژ برای جداسازی رسوبات و مواد سنتزی از حلال	۵۹
شکل ۵-۲- کوره جهت انجام اصلاح حرارتی و سنتز مواد	۶۱
شکل ۶-۲- بدنه‌ی پلیمری تراشکاری شده‌ی پیل سوختی	۶۳
شکل ۷-۲- افشانه هوا جهت افشاندن محلول حاوی کاتالیست بر روی بستر الکترودی	۶۴

عنوان

صفحه

- شکل ۲-۸- بستر الکترودی آندی (پارچه کربنی) قبل از نشاندن (الف) و بعد از نشاندن (ب) لایه کاتالیستی ۶۵
- شکل ۲-۹- بستر الکترودی کاتدی (پارچه کربنی) قبل از نشاندن (الف) و بعد از نشاندن (ب) لایه کاتالیستی ۶۶
- شکل ۲-۱۰- مجموعه‌ی جداساز در پیل سوختی ۶۷
- شکل ۲-۱۱- جمع‌کننده جریان از جنس تیتانیوم ۶۷
- شکل ۲-۱۲- ورقه سیلیکون شفاف (الف) و رنگی (ب) ۶۸
- شکل ۲-۱۳- اجزای پیل سوختی ۶۹
- شکل ۲-۱۴- نحوه قرار گرفتن اجزای پیل سوختی ۶۹
- شکل ۲-۱۵- دو نمونه از پیل‌های سوختی ساخته شده (الف) و (ب) ۷۰
- شکل ۲-۱۶- سیستم پیل سوختی ساخته شده ۷۰
- شکل ۲-۱۷- مرطوب‌ساز گاز مورد استفاده ۷۱
- شکل ۲-۱۸- پمپ جریان محلول آندی ۷۲
- شکل ۲-۱۹- طیف‌سنج ماوراء بنفش _ مرئی جهت بررسی و احیای کامل یون‌های فلزی ۷۴
- شکل ۲-۲۰- پراش پرتو ایکس جهت بررسی شیمیایی، کیفی و اندازه ذرات سنتزی ۷۴
- شکل ۲-۲۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت تصویر برداری از نانوذرات سنتزی ۷۵
- شکل ۲-۲۲- دستگاه پتانسیوگالوانواستات جهت بررسی‌های الکتروشیمیایی نمونه‌ها ۷۶
- شکل ۲-۲۳- نحوه‌ی بستن مدار برای رسم منحنی قطبش ۷۸
- شکل ۲-۲۴- جعبه مقاومت جهت رسم منحنی قطبش پیل سوختی ۷۹
- شکل ۳-۱- طیف ماوراء بنفش _ مرئی محلول روتنیم کلرید و نمک سدیم‌سلنیت در اتیلن‌گلیکول قبل و بعد از عملیات احیا ۸۱
- شکل ۳-۲- طیف ماوراء بنفش _ مرئی محلول روتنیم کلرید و هگزاکلروپلاتینیک اسید در اتیلن‌گلیکول قبل و بعد از عملیات احیاء ۸۲
- شکل ۳-۳- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های روتنیم و روتنیم-سلنیم ۸۴
- شکل ۳-۴- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های پلاتین و پلاتین-روتنیم ۸۴
- شکل ۳-۵- الگوی پرتو ایکس با تفکیک انرژی مربوط به نمونه‌ی پلاتین-روتنیم بر روی بستر کربنی ۸۵
- شکل ۳-۶- الگوی پرتو ایکس با تفکیک انرژی مربوط به نمونه‌ی روتنیم-سلنیم بر روی بستر کربنی ۸۵
- شکل ۳-۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیست روتنیم-سلنیم ۸۶

- شکل ۳-۸- ولتاموگرام جذب و واجذب هیدروژن بر روی نانوذرات کاتالیست پلاتین-روتینیم بر روی بستر کربنی و پلاتین بر روی بستر کربنی در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه... ۸۸
- شکل ۳-۹- ولتاموگرام اکسایش متانول در حضور و عدم حضور اکسیژن بر سطح پلاتین-روتینیم بر روی بستر کربنی و پلاتین بر روی بستر کربنی با غلظت ۱ مولار متانول در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار با سرعت پیمایش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه... ۸۹
- شکل ۳-۱۰- اکسایش متانول بر سطح پلاتین-روتینیم بر روی بستر کربنی و پلاتین بر روی بستر کربنی با غلظت‌های ۱ و ۲ مولار متانول در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار با سرعت پیمایش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه... ۹۰
- شکل ۳-۱۱- ولتاموگرام پیمایش خطی واکنش احیای اکسیژن ۸ نمونه کاتالیست روتینیم-سلنیم (جدول ۲-۳) بر روی بسترهای به صورت اصلاح شده (۴۰۰) و غیر اصلاح شده (۰) در محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید اشباع از اکسیژن، سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه... ۹۱
- شکل ۳-۱۲- ولتاموگرام پیمایش خطی واکنش احیای اکسیژن کاتالیست‌های روتینیم-سلنیم و روتینیم بر روی بستر کربنی در شرایط محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید اشباع از اکسیژن، سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه... ۹۲
- شکل ۳-۱۳- ولتاموگرام احیای اکسیژن بر سطح پلاتین بر روی بستر کربنی در حضور و عدم حضور متانول در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار اشباع از اکسیژن، سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه... ۹۳
- شکل ۳-۱۴- ولتاموگرام احیای اکسیژن بر سطح روتینیم-سلنیم بر روی بستر کربنی در حضور و عدم حضور متانول در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار اشباع از اکسیژن، سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه... ۹۴
- شکل ۳-۱۵- اثر تغییر دما بر منحنی قطبش مربوط به پیل سوختی شماره ۴... ۹۵
- شکل ۳-۱۶- اثر تغییر غلظت بر منحنی قطبش مربوط به پیل سوختی شماره ۳... ۹۶
- شکل ۳-۱۷- اثر تغییر فاصله بر منحنی قطبش مربوط به پیل سوختی شماره ۲ و ۱... ۹۷
- شکل ۳-۱۸- اثر تغییر سرعت جریان محلول آندی بر منحنی قطبش مربوط به پیل سوختی شماره ۳... ۹۸
- شکل ۳-۱۹- اثر زیرلایه کاتالیستی بر منحنی قطبش مربوط به پیل سوختی شماره ۲، ۳، ۴، ۶... ۱۰۰
- شکل ۳-۲۰- اثر تأثیر نحوه بارگذاری الکتروکاتالیست آندی بر منحنی قطبش مربوط به پیل سوختی شماره ۴، ۵... ۱۰۱
- شکل ۳-۲۱- مقایسه میزان تأثیر دما و غلظت متانول بر منحنی قطبش پیل سوختی شماره ۴... ۱۰۲
- شکل ۳-۲۲- اثر تغییر جریان محلول آندی بر پتانسیل مدار باز پیل شماره ۳... ۱۰۳
- شکل ۳-۲۳- تأثیر تغییرات جریان بر منحنی امپدانس الکتروشیمیایی پیل سوختی شماره ۳... ۱۰۴

عنوان

صفحه

- شکل ۳-۲۴- اثر تغییر دما بر منحنی امیدانس الکتروشیمیایی پیل سوختی شماره ۳..... ۱۰۴
- شکل ۳-۲۵- تأثیر نشاندن زیرلایه کربنی پشت الکتروود کاتدی بر منحنی امیدانس الکتروشیمیایی پیل سوختی
..... ۱۰۵
- شکل ۳-۲۶- اثر نشاندن زیرلایه کربنی پشت الکتروود کاتدی بر منحنی قطبش پیل سوختی..... ۱۰۶

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- نام، فرمول شیمیایی مواد شیمیایی، نام قطعات مورد استفاده و شرکت سازنده.....	۵۴
جدول ۲-۲- نام و کشور سازنده دستگاه و تجهیزات مورد استفاده.....	۵۵
جدول ۲-۳- نمونه‌های سنتز شده کاتالیست روتنیم-سلنیم.....	۶۱
جدول ۲-۴- مشخصات پیل‌های سوختی ساخته شده.....	۷۳
جدول ۲-۵- ترکیب درصد کاتالیست پلاتین-روتنیم بر روی بستر کربنی.....	۸۵
جدول ۲-۶- ترکیب درصد کاتالیست روتنیم-سلنیم بر روی بستر کربنی.....	۸۶

فصل اول

کلیات پژوهش

۱-۱- مقدمه

امروزه بحران انرژی به دلیل محدودیت منابع انرژی از جمله سوخت‌های فسیلی غیر تجدیدپذیر به عنوان منبع اصلی انرژی در دنیا و بازدهی پایین سیستم‌های که با این منابع کار می‌کنند یکی از اصلی‌ترین چالش‌هایی است که بشر از سال‌ها پیش با آن روبرو شده است. سیستم‌های ناکارآمد که با این سوخت‌ها کار می‌کنند از جمله موتورهای احتراقی داخلی که با بازدهی پایین در هدر رفتن درصد زیادی از این منابع نقش دارند و همچنین با نشر گازهای کربن مونواکسید، کربن دی‌اکسید، نیتروژن اکسید، ترکیبات آلی فرار و سایر آلاینده‌ها که باعث آلودگی گسترده‌ی جو و گرم شدن تدریجی کره زمین شده است، سلامت انسان و دیگر موجودات زنده با خطر جدی روبرو ساخته است. از این رو دستیابی به روش‌های نوین تأمین انرژی و تبدیل سوخت به انرژی از الویت‌های حال حاضر بشر است. استفاده از انرژی خورشیدی، انرژی باد و فناوری پیل‌های سوختی^۱ از جمله این الویت‌هاست. پیل سوختی از سیستم‌های بالقوه تبدیل انرژی است که می‌تواند انرژی شیمیایی را با بازدهی بالا و حداقل آلودگی محیطی مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل کند. از دیگر مزایای آن می‌توان به عدم آلودگی صوتی به سبب نداشتن قسمت‌های متحرک، سادگی سیستم از نظر تعمیر و نگهداری، تنوع در سوخت مصرفی، توانایی تولید

^۱ Fuel cells

هم‌زمان حرارت و الکتریسیته، امکان استفاده از سوخت‌های فسیلی و پاک و کاربردهای تولید غیرمتمرکز انرژی اشاره کرد. به سبب این مزایا، پیل‌های سوختی جهت تولید انرژی در نیروگاه‌ها و نیز شماری از کاربردهای نظامی و تجاری از قبیل خودروها و وسایل الکتریکی قابل حمل^۱ توسعه یافته‌اند [۱۲]. پیل‌های سوختی انواع مختلفی دارند به‌عنوان مثال پیل‌های سوختی دما بالا مثل پیل سوختی اکسید جامد^۲ و دما پایین مثل پیل سوختی پلیمری^۳ از انواع آن‌ها می‌باشد. در حوزه کاربردهای با توان خروجی پایین پیل‌های سوختی پلیمری به‌ویژه پیل‌های سوختی متانولی مستقیم^۴ پتانسیل بالایی جهت استفاده برای تأمین انرژی الکتریکی وسیله‌های الکترونیکی قابل حمل کوچک مثل لپ‌تاپ و موبایل را دارند [۳-۶]. عملکرد این نوع پیل‌ها تحت تأثیر عوامل خاصی محدود شده است. سرعت پایین اکسید شدن متانول در کاتد و احیای اکسیژن در آنند، عبور سوخت (متانول) از غشاء^۵ و ورود به کاتد، هزینه ساخت بالا و محدودیت‌های مربوط به غشاء از جمله این عوامل هستند که در نهایت باعث محدودیت در روند توسعه هر چه بیشتر آن‌ها خواهند شد [۷-۹]. اخیراً مطالعات و تحقیقات بر روی راهکارهایی جهت کاهش مشکلات و هزینه‌های ساخت و توسعه پیل‌های سوختی متانولی متمرکز شده‌اند. یکی از این راهکارها مطالعه بر روی الکتروکاتالیست‌های غیر پلاتینی و ساخت آن‌هاست که مقاومت و گزینش‌پذیری^۶ بالایی در برابر متانول دارند و منجر به معرفی پیل‌های سوختی متانولی مستقیم با واکنش‌گر مخلوط^۷ شده است [۱۰ و ۱۱]. از دیگر راهکارها که مورد بررسی قرار گرفته است حذف غشای پلیمری^۸ تبادل‌گر یون در آن‌هاست که ساختار دیگری از این نوع پیل‌ها به‌نام پیل‌های سوختی بدون غشاء^۹ [۱۲] را معرفی کرده است. زمانی که از سوخت متانول در آن‌ها استفاده شود پیل سوختی متانولی مستقیم بدون غشاء^{۱۰} معرفی شد.

۱-۲- تاریخچه پیل سوختی

ویلیام رابرت گرو^{۱۱} مخترع و فیزیکدان انگلیسی اولین کسی است که نظریه تولید برق توسط پیل‌های سوختی را در زمان خود تجربه کرد و مفهوم، اصول کار و نحوه اتصال (سری، موازی) آن‌ها را بررسی کرد. او یک پیل ۴ سلی را که هر کدام داری ظرفی محتوی هیدروژن و اکسیژن بود برای تولید الکتریسیته به کار برد. واژه

¹ Portable

² Solid oxide fuel cells

³ Polymeric fuel cells

⁴ Direct methanol fuel cells

⁵ Methanol crossover

⁶ Selectivity

⁷ Mixed reactant direct methanol fuel cell

⁸ Polymeric membrane

⁹ Membraneless fuel cell

¹⁰ Membraneless direct methanol fuel cell

¹¹ William Robert grove

پیل سوختی برای اولین بار در سال ۱۸۸۹، زمانی که اولین پیل سوختی توسط لودومیک مند^۱ و همکارش ساخته شد به کار رفت. پیل‌های سوختی به دلیل مزایای زیادی که دارند از جمله بازدهی بالاتر نسبت به موتورهای احتراقی، سازگاری با قوانین زیست محیطی، طول عمر بالاتر در مقایسه با باتری‌ها به سرعت گسترش یافتند. از سوخت‌های مورد استفاده در پیل‌ها می‌توان به هیدروژن و متانول اشاره کرد. متانول در مقایسه با هیدروژن به دلیل دارا بودن دانسیته انرژی و ایمنی بالاتر برای استفاده در پیل‌های سوختی مورد توجه واقع شده است. مطالعه بر روی فرایند اکسایش متانول برای اولین بار توسط آقای مولر در سال ۱۹۲۲ میلادی انجام گرفت [۱۳] و استفاده از آن به عنوان سوخت در پیل سوختی که منجر به ارائه‌ی مفهوم پیل سوختی متانولی مستقیم شد توسط آقایان کوردسچ، مارکو و پاولا [۴ و ۱۴] در دهه‌ی ۱۹۵۰ صورت گرفت. در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم انرژی شیمیایی متانول مستقیماً به جریان الکتریسیته تبدیل می‌شود. از آن پس توسعه این نوع پیل‌ها منجر به ساخت و تولید به صورت محصول شده است اما همچنان محدودیت‌های آن‌ها توسعه بیشتر را تحت‌الشعاع قرار داده است. از سال ۱۹۵۰ پیل سوختی با واکنش گر مخلوط مورد توجه قرار گرفت که اولین نوع آن از مخلوط هیدروژن و هوا به عنوان سوخت و اکسیدکننده استفاده کرده بود، الکترولیت آن قلیایی و از کاتالیست انتخابی طلا بر روی بستر کربنی و آند نقره استفاده شده بود. در سال ۱۹۶۵ پیل واکنش گر مخلوط با مخلوط هیدروژن و اکسیژن در دمای بالا و لایه نازک آلومینا به عنوان الکترولیت پیشنهاد شد. استفاده از سوخت متانول به طور مستقیم در پیل‌های سوختی با واکنش گر مخلوط در دهه ۹۰ به کار رفت، اولین پیل سوختی واکنش گر مخلوط که ساخته شد، از مخلوط متانول و هیدروژن پروکسید در محلول قلیایی بود، که به صورت استک ۴۰ سلی با استفاده از کاتد نقره و آند پلاتین با جریان ۴۰ آمپر و ولتاژ ۱۵ ولت ساخته شد که در آن زمان بازدهی آن از پیل سوختی متانولی مستقیم معمولی (مجزا) پایین تر بود [۱۵ و ۱۶]. نوع دیگری از پیل‌های سوختی که این روزها مطالعه بسیاری بر روی آن‌ها در حال انجام است پیل‌های سوختی بدون غشاء هستند که در آن غشای پلیمری از ساختار آن حذف شده است. برای اولین بار فریگنو و همکارانش در سال ۲۰۰۲ پیل سوختی بدون غشاء ساخته و با این نام گزارش دادند [۱۲].

۱-۳-۱- قوانین پایه‌ای و اصطلاحات رایج در پیل سوختی

۱-۳-۱- پتانسیل استاندارد پیل سوختی

پتانسیل استاندارد پیل سوختی نسبت به الکتروود مرجع استاندارد هیدروژن^۲ بیان می‌شود و اختلاف پتانسیل استاندارد نیم‌واکنش آندی و کاتدی در شرایط استاندارد (۲۹۸ کلوین و فشار ۱ اتمسفر و فعالیت ۱ برای تمام گونه‌های شرکت کننده در پیل) می‌باشد. طبق معادله زیر به دست می‌آید:

^۱ Loudvic Mond

^۲ Standard Hydrogen Electrode (SHE)