

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

**سنتر کربن متخلخل با حفره‌های نانومتری به عنوان بستر الکتروکاتالیست در  
پیل سوختی متانولی مستقیم**

استادان راهنما:

دکتر محمد کاظم امینی

دکتر علی رضا فیروز

پژوهشگر:

مرضیه اکبری

شهریور ماه ۱۳۸۸

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات  
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه  
متعلق به دانشگاه اصفهان است.



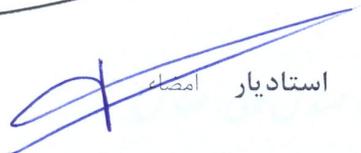
دانشگاه اصفهان  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

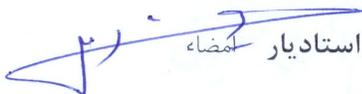
پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه  
مرضیه اکبری کلر تانی

سنتز کربن متخلخل با حفره‌های نانومتری به عنوان بستر الکتروکاتالیست در  
پیل سوختی متانولی مستقیم

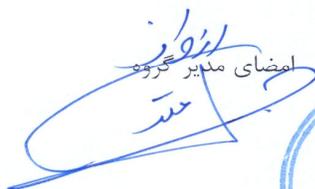
در تاریخ ۱۳۸۸/۶/۲۵ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه ..... علی ..... به تصویب نهایی رسید.

۱. استاد راهنمای پایان نامه دکتر محمد کاظم امینی با مرتبه‌ی علمی استاد امضاء 

۲. استاد راهنمای پایان نامه دکتر علی رضا فیروز با مرتبه‌ی علمی استادیار امضاء 

۳. استاد داور داخل گروه دکتر مسعود آیت‌اللهی مهرجردی با مرتبه‌ی علمی استادیار امضاء 

۴. استاد داور خارج گروه دکتر محسن بهپور با مرتبه‌ی علمی دانشیار امضاء 

امضای مدیر گروه 



ستایش و سپاس، شایسته می خداوندی است که مرا از نعمت حیات بهره مند ساخت و حیاتم را به زیور هدایت و سلامت آراست.

از خانواده مهربان و صمیمی ام برای همه محبت ها، نگرانی ها و زحماتشان بی اندازه ممنونم.

خالصانه ترین سپاس خود را به اساتید ارجمند راهنما جناب آقای دکتر امینی و جناب آقای دکتر فیروز به خاطر راهنمایی های بی شائبه، صبورانه و آکنده از مهر و دقت که امروز در پرتو، بنمودهای ایشان توانسته ام گامی هر چند کوچک در سایه سار علم و معرفت بردارم.

از جناب آقای دکتر آیت اللهی و جناب آقای دکتر بهرپر که زحمت داوری و بازفرخوانی این پژوهش را متقبل شدند، بسیار سپاسگزارم.

از سرپرست های محترم آزمایشگاه مرکزی آقایان دکتر فهیمیان، دکتر سبزیان و دکتر ملک پور که با اینجانب همکاری نمودند، کمال تشکر را دارم.

از بهکاران و دوستان عزیز در آزمایشگاه مرکزی و پستل سوختی آقایان دکتر پور حسین، مهندس کمالی، مهندس نعمت اللهی، مهندس باقری، مهندس خسروی، مهندس احمدی، دکتر زنگنه، خانم هانکونی، رهنمای ربهسپار، نصیری، مهندسین امید و دادخواه که همواره پشت گرمی و حمایت شان مایه ماباهتم بوده است. از کلیه اساتید و بهکاران گروه شیمی که در طول تحصیل یاری نمودند، ممنون و سپاسگزارم.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس محبت‌های بی‌دریغشان

خواهران و برادر مهربانم

که وجودشان شادی بخش زندگیم است

برافروزندگان محفل علم و دانش

تامی معلمان زندگیم از تحت تاکنون

## چکیده

مواد کربنی در زمینه‌های مختلف مانند جداسازی گازها، به عنوان بستر کالیست و نیز در ساخت الکترودها برای کاربردهای الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این تحقیق مواد کربنی متخلخل با اندازه حفرات ۲ تا ۵۰ نانومتر سنتز شدند. برای سنتز، از فرایند پلیمریزاسیون ترکیبات هیدروکسی بنزن شامل فلوروگلوکوسینول یا رزورسینول با آلدهیدهای از قبیل فرمالدهید یا فورفورال در حضور نانو ذرات سیلیس به عنوان قالب استفاده شد. فرایند کربنی کردن پیم‌های حاصل در دمای بالا انجام گردید و سپس با حذف قالب سیلیس کربن‌های متخلخل با اندازه حفرات نانومتری حاصل گردید. اثر شرایط مختلف سنتز پلیمرها مانند pH محلول، نسبت مولی هیدروکسی بنزن‌ها به کاتالیست‌ها و شرایط کربنی کردن بررسی شد. کربن‌های حاصل با استفاده از روش‌های پراش اشعه ایکس، BET، SEM و آنالیز حرارتی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان‌دهنده‌ی مساحت سطح بیشتر کربن‌های سنتز شده نسبت به کربن تجاری ولکان می باشند. در قسمت بعد، ذرات پلاتین به عنوان کاتالیست با استفاده از روش میکروویو-پلی‌ال بر روی کربن‌های سنتزی نشانده شد و کاتالیست حاصل برای الکترواکسایش متانول در محیط اسیدی به کار برده شد. نتایج حاصل از مطالعه الکتروشیمیایی فرایند اکسایش متانول نشان داد که کربن‌های متخلخل با اندازه حفرات متوسط به دلیل داشتن مساحت سطح زیاد بسترهای مناسبی برای نانوذرات پلاتین می باشند.

**کلید واژه‌ها:** رزورسینول، فلوروگلوکوسینول، فرمالدهید، فورفورال، کاتالیست، الکترواکسایش.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱- فصل اول	
۱-۱ مقدمه:.....	۱
۲-۱-۱ انواع پیل‌های سوختی.....	۴
۳-۱-۱ اجزای پیل‌های سوختی مبتنی بر غشای الکترولیت پلیمری.....	۹
۲-۱ انواع پیل‌های سوختی مبتنی بر غشای الکترولیت پلیمری.....	۱۱
۱-۲-۱ پیل سوختی الکترولیت پلیمری با سوخت مستقیم هیدروژن (H <sub>2</sub> -PEMFC).....	۱۲
۲-۲-۱ پیل سوختی متانولی مستقیم (DMFC).....	۱۲
۳-۱ کاتالیست مورد استفاده در پیل سوختی الکترولیت پلیمری.....	۱۴
۱-۳-۱ الکتروکاتالیست برای پیل سوختی متانولی مستقیم.....	۱۴
۲-۳-۱ بستر کاتالیست.....	۱۶
۴-۱ تهیه بستر با حفرات نانومتری.....	۱۷
۵-۱ روش سل ژل.....	۲۰
۶-۱ انواع ژل‌ها.....	۲۲
۷-۱ روش‌های تهیه کاتالیست‌ها در اندازه‌های نانو.....	۲۳
۱-۷-۱ روش تلقیح.....	۲۴
۲-۷-۱ روش کلونیدی.....	۲۴
۸-۱ روش‌های مورد استفاده برای مطالعه بسترها در پیل‌های سوختی.....	۲۶
۱-۸-۱ روش‌های فیزیکی.....	۲۶
۹-۱ روش‌های الکتروشیمیایی.....	۳۵
۱-۹-۱ ولتامتری چرخه‌ای (CV).....	۳۵
۲-۹-۱ محاسبه سطح واقعی کاتالیست به‌وسیله ولتامتری چرخه‌ای در ناحیه‌ی جذب و واجذب هیدروژن.....	۳۷
۳-۹-۱ ولتامتری پیمایش خطی.....	۴۰
۴-۹-۱ کروم‌آمپرومتری.....	۴۰
۱۰-۱ هدف و انگیزه.....	۴۲
فصل ۲: بخش تجربی	
۱-۲ معرفی‌ها و مواد شیمیایی.....	۴۴

## عنوان

## صفحه

- ۲-۲ دستگاه‌ها و سل‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده ..... ۴۵
- ۳-۲ سنتز بسترها ..... ۴۶
- ۱-۳-۲ سنتز بستر کربنی با استفاده از رزورسینول و فرمالدهید (R-F) ..... ۴۶
- ۲-۳-۲ سنتز بستر با استفاده از فلوروگلوکوسینول و فرمالدهید (P-F) ..... ۴۷
- ۳-۳-۲ سنتز بستر با استفاده از رزورسینول و فورفورال (R-Fur) ..... ۴۷
- ۴-۳-۲ سنتز بستر با استفاده از فلوروگلوکوسینول و فورفورال (P-Fur) ..... ۴۸
- ۴-۲ بررسی پارامترهای مؤثر بر سنتز بسترها ..... ۴۸
- ۱-۴-۲ بررسی اثر pH در سنتز بسترها ..... ۴۸
- ۲-۴-۲ بررسی اثر نسبت مولی رزورسینول به کاتالیست ..... ۴۹
- ۳-۴-۲ مطالعه پلیمر با روش وزن‌سنجی حرارتی ..... ۴۹
- ۴-۴-۲ بررسی اثر روند افزایش دما در سرعت‌های مختلف ..... ۴۹
- ۵-۲ سنتز کاتالیست ..... ۵۰
- ۱-۵-۲ سنتز کاتالیست پلاتین بر روی کربن (Pt/C) ..... ۵۰
- ۶-۲ بررسی عوامل مؤثر بر سنتز کاتالیست ..... ۵۰
- ۱-۶-۲ pH مورد استفاده در سنتز کاتالیست ..... ۵۰
- ۲-۶-۲ بررسی اثر مدت زمان تابش امواج میکروویو ..... ۵۰
- ۷-۲ بررسی اندازه ذرات کاتالیست با استفاده از پراش اشعه ایکس ..... ۵۰
- ۸-۲ بررسی درصد کاتالیست بارگذاری شده بر روی کربن‌های مختلف ..... ۵۱
- ۹-۲ نحوه تهیه جوهر حاوی کاتالیست سنتز شده و نشان دادن آن بر روی کربن شیشه‌ای ..... ۵۳
- ۱۰-۲ مطالعه الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها در اکسایش متانول ..... ۵۳
- ۱-۱۰-۲ ولتامتری چرخه‌ای ..... ۵۳
- ۲-۱۰-۲ ولتامتری پیمایش خطی ..... ۵۳
- ۳-۱۰-۲ کروم‌آمپرومتری ..... ۵۴

فصل ۳: بحث و نتیجه‌گیری

- ۱-۳ مطالعه سنتز بستر رزورسینول - فرمالدهید در pHهای مختلف ..... ۵۶
- ۲-۳ بستر حاصل از رزورسینول - فرمالدهید در نسبت‌های مولی مختلف کاتالیست به رزورسینول ..... ۵۷

## عنوان

## صفحه

- ۳-۳ بررسی سنتز بستر فلوروگلووسینول - فرمالدهید در نسبت‌های مولی مختلف کاتالیست به فلوروگلووسینول..... ۵۸
- ۴-۳ بررسی مرحله کربنی کردن ژل‌های حاصل از پلیمریزاسیون با استفاده از روش وزن‌سنجی حرارتی..... ۵۹
- ۵-۳ تاثیر سرعت پیمایش دما بر روی فرایند کربنی کردن..... ۶۰
- ۶-۳ مطالعه اندازه ذرات کربن متخلخل با حفرات نانومتری تهیه شده با منومرهای مختلف به روش پراش اشعه ایکس..... ۶۱
- ۷-۳ مطالعه اندازه ذرات کربن‌های مختلف با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۶۳
- ۸-۳ بررسی پایداری کربن‌های سنتز شده با استفاده از روش وزن‌سنجی حرارتی..... ۶۵
- ۹-۳ بررسی مساحت سطح کربن‌های حاصل از مواد اولیه متفاوت..... ۶۸
- ۱۰-۳ اندازه‌گیری درصد پلاتین موجود در کاتالیست‌ها با استفاده از روش‌های اسپکتروفتومتری..... ۷۳
- ۱-۱۰-۳ ردیابی فرایند احیای پلاتین با استفاده از روش اسپکتروفتومتری..... ۷۳
- ۲-۱۰-۳ بررسی اندازه ذرات کاتالیست پلاتین در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو با روش پراش اشعه ایکس..... ۷۴
- ۳-۱۰-۳ بررسی اندازه ذرات کاتالیست بر روی بسترهای سنتز شده از پلیمرهای مختلف با روش پراش اشعه ایکس..... ۷۶
- ۴-۱۰-۳ اندازه‌گیری درصد پلاتین موجود در کاتالیست‌ها با روش اسپکتروفتومتری..... ۷۸
- ۵-۱۰-۳ اندازه‌گیری درصد پلاتین موجود در کاتالیست‌ها با روش تجزیه حرارتی..... ۷۹
- ۱۱-۳ مطالعه خصوصیات الکتروشیمیایی کاتالیست‌های به دست آمده از نشاندن پلاتین بر روی کربن‌های مختلف..... ۸۰
- ۱-۱۱-۳ اندازه‌گیری سطح واقعی کاتالیست‌ها..... ۸۰
- ۲-۱۱-۳ بررسی اثر بستر کاتالیست بر روی واکنش الکتروشیمیایی اکسایش متانول..... ۸۳
- ۳-۱۱-۳ بررسی سینتیک واکنش اکسایش متانول با استفاده از نمودارهای تافل..... ۸۵
- ۱۲-۳ کروم‌آمپرومتری..... ۸۸
- ۱۳-۳ نتیجه‌گیری..... ۹۰

منابع و مأخذ..... ۹۱

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ اساس عملکرد کلی پیل سوختی.....	۳
شکل ۱-۲. الف: شمای مجموعه غشا - الکترو، ب: اجتماع پیل‌های واحد برای تشکیل پیل سوختی مجتمع.	۹
شکل ۱-۳ ساختار شیمیایی نافیون دوپونت. $m \geq 1$ ، $x = 5-13.5$ و $y = 1000$ می‌باشند.....	۱۰
شکل ۱-۴ شمائی از سنتز کربن با حفره ریز به روش قالب‌گیری بیرونی با استفاده از زئولیت.....	۱۹
شکل ۱-۵ روند سنتز کربن متخلخل با استفاده از قالب‌بندی بیرونی.....	۲۰
شکل ۱-۶ نمودار شمائی فرآیند سل ژل.....	۲۱
شکل ۱-۷ انواع مختلف ژل: الف) هیدروژل، ب) زیروژل، ج) آلکوژل، د) آئروژل با دانسیته متوسط.....	۲۳
شکل ۱-۸ منحنی وزن‌سنجی حرارتی (در بالا) و وزن‌سنجی حرارتی تفاضلی (در پایین) مربوط به نمونه‌های PS-P4VP، PS-P4VP - مخلوط رزورسینول RFR.....	۲۹
شکل ۱-۹ منحنی‌های هم‌دما، I) جذب ازت بر روی ذغال در دمای $1830C$ ، II) جذب ازت روی کاتالیزور آهن در دمای $1950C$ ، III) جذب برم روی سیلیکاژل در دمای $790C$ ، IV) جذب بنزن روی ملغمه فریک اکسید در دمای $500C$ ، V) جذب بخار آب روی ذغال در دمای $1000C$ .....	۳۱
شکل ۱-۱۰ نمایش ولتاموگرام‌های چرخه‌ای تک بلورهای پلاتین در محیط اسیدی.....	۳۰
شکل ۱-۱۱ نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکترو پلاتین در محیط اسیدی.....	۳۹
شکل ۱-۱۲ مقایسه فعالیت کاتالیتیکی Pt/C، Pt-Y/C و Pt-NW/C (a) منحنی دانسیته جریان - زمان فرمیک اسید (b) دانسیته جریان - پتانسیل حالت پایا فرمیک اسید.....	۴۲
شکل ۱-۲ شمای تجهیزات به کار رفته جهت انجام عملیات حرارتی بر روی پلیمر سنتز شده برای تهیه کربن ۱: لوله ورودی گاز، ۲: لوله خروجی گاز، ۳: درپوش کوارتز، ۴: لوله کوارتز، ۵: بوته قایقی چینی، ۶: پلیمر خشک شده.....	۴۹
شکل ۱-۳ منحنی مساحت سطح کربن حاصل از مواد اولیه رزورسینول - فرمالدهید (RF) بر حسب pH.....	۵۶
شکل ۱-۲ شمائی از فرایند پلیمریزاسیون رزورسینول - فرمالدهید.....	۵۷
شکل ۱-۳ منحنی وزن‌سنجی حرارتی (بالا) و منحنی وزن‌سنجی حرارتی تفاضلی (پایین) ژل حاصل از فلوروگلوکوسینول - فرمالدهید در اتمسفر بی اثر.....	۶۰
شکل ۱-۴ تغییرات مساحت سطح کربن حاصل از فلوروگلوکوسینول - فرمالدهید بر حسب سرعت‌های مختلف پیمایش دما.....	۶۱
شکل ۱-۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های کربن متخلخل با حفرات نانومتری و کربن تجاری ولکان. پیک‌ها از شماره ۱ تا ۵ مربوط به، C(P-Fur)، C(R-Fur)، C(P-F)، C(R-F)، C(Vulcan) می‌باشند.....	۶۲

## عنوان

## صفحه

- شکل ۳-۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کربن‌های مختلف (۱) C(Vulcan) (۲) C(R-Fur) (۳) C(P-Fur) ۶۴
- شکل ۳-۷ نمونه‌ای از منحنی وزن‌سنجی حرارتی که بیانگر تجزیه نمونه در یک مرحله می‌باشد. .... ۶۵
- شکل ۳-۸ منحنی وزن‌سنجی حرارتی (بالا) و منحنی وزن‌سنجی حرارتی تفاضلی (پایین) کربن حاصل از رزورسینول - فرمالدهید در اتمسفر اکسیژن. .... ۶۶
- شکل ۳-۹ منحنی وزن‌سنجی حرارتی (بالا) و منحنی وزن‌سنجی حرارتی تفاضلی (پایین) کربن حاصل از رزورسینول - فورفورال در اتمسفر اکسیژن. .... ۶۶
- شکل ۳-۱۰ منحنی وزن‌سنجی حرارتی (بالا) و منحنی وزن‌سنجی حرارتی تفاضلی (پایین) کربن حاصل از فلوروگلوکوسینول - فورفورال در اتمسفر اکسیژن. .... ۶۷
- شکل ۳-۱۱ منحنی وزن‌سنجی حرارتی (بالا) و منحنی وزن‌سنجی حرارتی تفاضلی (پایین) کربن حاصل از فلوروگلوکوسینول - فورفورال در اتمسفر اکسیژن. .... ۶۷
- شکل ۳-۱۲ منحنی جذب و واجذب نیتروژن مربوط به کربن حاصل از پلیمر رزورسینول - فرمالدهید. .... ۶۹
- شکل ۳-۱۳ منحنی جذب و واجذب نیتروژن مربوط به کربن حاصل از پلیمر فلوروگلوکوسینول - فرمالدهید. .... ۶۹
- شکل ۳-۱۴ منحنی جذب و واجذب نیتروژن مربوط به کربن حاصل از پلیمر رزورسینول - فورفورال. .... ۷۰
- شکل ۳-۱۵ منحنی جذب و واجذب نیتروژن مربوط به کربن حاصل از پلیمر فلوروگلوکوسینول - فورفورال. .... ۷۰
- شکل ۳-۱۶ نمودار مقایسه مساحت سطح ویژه کربن‌های سنتز شده با روش BET و دمای پیک کاهش وزن مربوطه با روش وزن‌سنجی حرارتی. .... ۷۲
- شکل ۳-۱۷ طیف‌های مرئی و ماورا بنفش محلول ۰/۰۵ میلی مولار هگزا کلرو پلاتینیک اسید در اتیلن گلیکول در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو. .... ۷۴
- شکل ۳-۱۸ الگوهای پراش اشعه ایکس برای ذرات پلاتین مستقر بر روی کربن تجاری ولکان در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو. سرعت پیمایش ۰/۲ درجه بر ثانیه مربوط به پیک (۲۲۰) پلاتین می‌باشد. زمان‌های احیای تحت تابش مایکروویو به ترتیب از شماره ۱ تا ۵ مربوط به ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ ثانیه می‌باشند. .... ۷۵
- شکل ۳-۱۹ الگوی پراش اشعه ایکس برای ذرات Pt مستقر بر روی کربن‌های مختلف سنتز شده و کربن تجاری ولکان. به ترتیب از پائین به بالا مربوط به C (Vulcan)، C (R+F)، C (P+F)، C (R+F) و C (P+F) ۷۷
- شکل ۳-۲۰ منحنی تنظیم جذب بر حسب غلظت محلول‌های استاندارد پلاتین با غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر. .... ۷۸

## عنوان

## صفحه

- شکل ۳-۲۱ ولتاموگرام چرخه‌ای کاتالیست Pt/C(Vulcan) بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای در محلول نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. .... ۸۱
- شکل ۳-۲۲ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کاتالیست‌های Pt/C(Vulcan) و Pt/C(P+Fur) بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای در محلول نیم مولار سولفوریک اسید با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. .... ۸۲
- شکل ۳-۲۳ نمودار ولتامتری چرخه ای مربوط به a: Pt/C(Vulcan) و b: Pt/C(P-Fur) در محلول الکتروولیت یک مولار متانول و نیم مولار سولفوریک اسید. سرعت پیمایش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۸۳
- شکل ۳-۲۴ نمودار مقایسه مساحت سطح ویژه کربن‌های سنتز شده بر حسب پتانسیل پیک اکسایش متانول. ۸۴
- شکل ۳-۲۵ نمودار مقایسه مساحت سطح ویژه کربن بر حسب جریان پیک در کربن‌های سنتز شده با کربن ولکان تجاری. .... ۸۵
- شکل ۳-۲۶ نمودارهای تافل کاتالیست پلاتین بر روی بسترهای مختلف بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای. سرعت پیمایش یک میلی ولت بر ثانیه، محلول حاوی نیم مولار سولفوریک اسید و یک مولار متانول. از شماره یک تا پنج به ترتیب مربوط به Pt/C(Vulcan)، Pt/C(R-F)، Pt/C(P-F)، Pt/C(R-Fur) و Pt/C(P-Fur) می‌باشند. .... ۸۶
- شکل ۳-۲۷ نمودار مقایسه مساحت سطح ویژه کربن‌های مختلف با جریان تعویض. .... ۸۷
- شکل ۳-۲۸ کرونوآمپروگرام‌های به دست آمده بر روی بسترهای مختلف و کربن تجاری ولکان حاوی درصد یکسان از پلاتین در پتانسیل ۰/۴ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl در محلول نیم مولار سولفوریک اسید و یک مولار متانول اشباع شده از گاز بی اثر در دمای اتاق. کرونوآمپروگرام‌های نشان داده شده به ترتیب شماره از ۱ تا ۵ مربوط به Pt-C(P-Fur)، Pt-C(R-Fur)، Pt-C(P-F)، Pt-C(R-F)، Pt-C(Vulcan) می‌باشند. .... ۸۹

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ انواع پیل‌های سوختی و خصوصیات هر یک از آنها.....	۸
جدول ۱-۲ نام و فرمول شیمیایی ترکیبات مورد استفاده.....	۴۴
جدول ۲-۲ مقادیر به کار رفته بر حسب گرم برای سنتز کربن‌های مختلف.....	۴۸
جدول ۱-۳ اثر نسبت‌های مولی مختلف رزورسینول به کاتالیست سدیم کربنات بر روی مساحت سطح ویژه کربن به دست آمده با روش BET.....	۵۸
جدول ۲-۳ مقایسه نسبت‌های مولی مختلف فلوروگلوکوسینول به کاتالیست با مساحت سطح ویژه به دست آمده با روش BET.....	۵۹
جدول ۳-۳ پارامترهای مربوط به الگوهای پراش اشعه ایکس کربن‌های سنتز شده با منومرهای مختلف و کربن تجاری ولکان.....	۶۲
جدول ۴-۳ ماکزیمم دمای پیک کاهش وزن به دست آمده از روش تجزیه حرارتی در اتمسفر اکسیژن برای کربن‌های مختلف.....	۶۸
جدول ۵-۳ نتایج حاصل از نمودار BET و BJH نمونه‌های کربنی سنتز شده.....	۷۱
جدول ۶-۳ داده‌های مربوط به کربن‌های سنتز شده با استفاده از روش BJH و t.....	۷۱
جدول ۷-۳ ماکزیمم جذب محلول ۰/۰۵ میلی مولار هگزا کلرو پلاتینیک اسید بر حسب زمان تابش مایکروویو.....	۷۴
جدول ۸-۳ پارامترهای مربوط به الگوهای پراش اشعه ایکس کاتالیست سنتز شده بر روی کربن تجاری ولکان در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو.....	۷۶
جدول ۹-۳ پارامترهای مربوط به الگوهای پراش اشعه ایکس کاتالیست پلاتین بر روی کربن‌های سنتز شده و رابطه آن‌ها با مساحت سطح ویژه کربن‌ها.....	۷۸
جدول ۱۰-۳ پارامترهای به دست آمده برای نمونه مجهول.....	۷۹
جدول ۱۱-۳ اندازه‌گیری درصد‌های پلاتین موجود در کاتالیست‌ها با روش وزن سنجی.....	۸۰
جدول ۱۲-۳ مقادیر سطح فعال الکتروشیمیایی و قطر ذرات محاسبه شده کاتالیست پلاتین بر روی دو بستر.....	۸۲
جدول ۱۳-۳ پارامترهای استخراج شده از نمودارهای تافل شکل ۳-۲۷.....	۸۷

## فصل ۱

### ۱-۱ مقدمه:

اگر چه پیل سوختی به تازگی به عنوان یکی از راه کارهای تولید انرژی الکتریکی مطرح شده است ولی تاریخچه آن به قرن نوزدهم و کار دانشمند انگلیسی سرویلیام گرو<sup>۱</sup> بر می گردد. او اولین پیل سوختی را در سال ۱۸۳۹ با سرمشق گرفتن از واکنش الکترولیز آب، طی واکنش معکوس و در حضور کاتالیست پلاتین ساخت. واژه "پیل سوختی" در سال ۱۸۸۹ توسط لودویگ مند<sup>۲</sup> و چارلز لنجر<sup>۳</sup> به کار گرفته شد. آنها نوعی پیل سوختی را ساختند که از هوا به عنوان اکسیدان و از ذغال سنگ به عنوان سوخت استفاده می کرد. تلاش های متعددی در اوایل قرن بیستم در جهت توسعه پیل سوختی انجام شد که به دلیل عدم درک علمی مسئله هیچ یک موفقیت آمیز نبود. علاقه به استفاده از پیل سوختی با کشف سوخت های فسیلی ارزان و رواج موتورهای بخار کم رنگ گردید [۱].

فصلی دیگر از تاریخچه تحقیقات پیل سوختی توسط فرانسیس بیکن<sup>۴</sup> از دانشگاه کمبریج گشوده شد. او در سال ۱۹۳۲ بر روی ماشین ساخته شده توسط مند و لنجر اصلاحات بسیاری انجام داد. این اصلاحات شامل جایگزینی کاتالیست گران قیمت پلاتین با نیکل و همچنین استفاده از پتاسیم هیدروکسید قلبایی به جای

<sup>1</sup> Sir William Grove

<sup>2</sup> Ludwig Mond

<sup>3</sup> Charles Langer

<sup>4</sup> Francis Bacon

سولفوریک اسید به دلیل مزیت عدم خوردگی آن بود. این اختراع که اولین پیل سوختی قلبی بود سل بیکن<sup>۱</sup> نامیده شد. بیکن ۲۷ سال تحقیقات خود را ادامه داد تا توانست یک پیل سوختی کامل و کارا ارائه نماید. وی در سال ۱۹۵۹ پیل سوختی با توان ۵ کیلووات را تولید نمود که می توانست نیروی محرکه یک دستگاه جوشکاری را تامین نماید [۲].

تحقیقات جدید در این عرصه از اوایل دهه ۶۰ میلادی با اوج گیری فعالیت های مربوط به تسخیر فضا آغاز شد. مرکز تحقیقات ناسا در پی نیاز به تامین انرژی جهت پروازهای فضایی سرنشین دار پس از رد گزینه های موجود نظیر باتری (به علت سنگینی)، انرژی خورشیدی (به علت گران بودن) و انرژی هسته ای (به علت خطر بالا)، پیل سوختی را انتخاب نمود [۳].

تحقیقات در این زمینه به ساخت پیل سوختی پلیمری توسط شرکت جنرال الکتریک منجر شد. ایالات متحده آمریکا فن آوری پیل سوختی را در برنامه فضایی جیمینی<sup>۲</sup> استفاده نمود که اولین کاربرد عملی پیل سوختی بود. پرت<sup>۳</sup> و ویتنی<sup>۴</sup>، دو سازنده موتور هواپیما، پیل سوختی قلبی بیکن را به منظور کاهش وزن و افزایش طول عمر اصلاح نموده و آن را در برنامه فضایی آپولو<sup>۵</sup> به کار بردند. در هر دو پروژه، پیل سوختی به عنوان منبع انرژی الکتریکی برای فضاپیما استفاده شد. قابل ذکر است که در پیل سوختی به کار رفته در پروژه آپولو، آب آشامیدنی به عنوان محصول جانبی به دست می آمد. پس از کاربرد پیل های سوختی در این پروژه ها، دولت ها و شرکت ها به این فن آوری جدید به عنوان منبع مناسبی برای تولید انرژی پاک در آینده توجه روزافزونی نشان دادند [۴]. از سال ۱۹۷۰ فن آوری پیل سوختی برای سیستم های زمینی توسعه یافت. بحران نفتی از سال های ۱۹۷۳-۱۹۷۹ موجب تشدید تلاش دولتمردان امریکایی و محققین در جهت توسعه این فن آوری و قطع وابستگی به واردات نفتی گردید.

### ۱-۱-۱-۱ تعریف عمومی پیل سوختی

پیل سوختی یک سیستم الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی سوخت را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می کند. یک پیل سوختی از سه جزء اصلی آند، کاتد و الکترولیت تشکیل می شود. به عنوان نمونه ما به معرفی پیل سوختی هیدروژنی می پردازیم. در یک پیل سوختی هیدروژنی، هیدروژن (سوخت) به آند و اکسیژن

<sup>1</sup> Bacon Cell

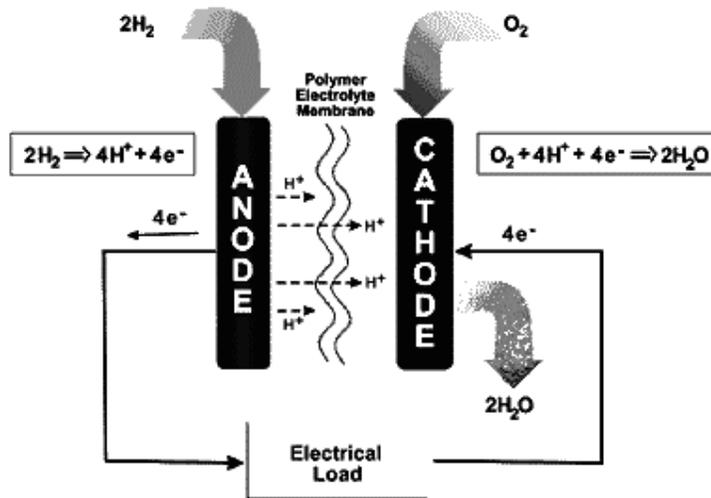
<sup>2</sup> Gemini

<sup>3</sup> Peart

<sup>4</sup> Witney

<sup>5</sup> Apollo

(اکسیدان) به کاتد تزریق می‌شود. هر اتم هیدروژن یک پروتون و یک الکترون دارد که با دادن الکترون خود در آند، به پروتون ( $H^+$ ) تبدیل می‌شود. الکترون‌ها از طریق مدار خارجی و پروتون‌ها با عبور از الکترولیت به کاتد می‌رسند و به همراه مولکول‌های اکسیژن به آب تبدیل می‌شوند که در نهایت از سیستم خارج می‌شود. عملکرد کلی پیل سوختی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ اساس عملکرد کلی پیل سوختی

تفاوت پیل سوختی با باتری در این است که پیل سوختی احتیاج به شارژ ندارد و به طور پیوسته، تا زمانی که سوخت تامین شود، به کار خود ادامه می‌دهد [۵].

یک پیل سوختی ساده، مقدار کمی جریان برق تولید می‌کند که در عمل، برای به دست آوردن ولتاژ مورد نیاز، چند پیل به صورت سری به هم متصل می‌شوند. تعداد پیل‌های سوختی تعیین‌کننده ولتاژ کلی پیل سوختی و مساحت سطح آن تعیین‌کننده جریان کلی پیل سوختی می‌باشد. پیل‌های سوختی یکی از منابعی هستند که با تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی، جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی هستند. پیل‌های سوختی دارای مزایایی از جمله بازده بالا (حدود ۴۰ تا ۶۰٪)، عدم آلاینده‌گی محیط زیست، چگالی توان بالا، امکان استفاده برای توان‌های مختلف، عدم ایجاد آلودگی صوتی، امکان استفاده از سوخت‌های مختلف و هم‌چنین سادگی سیستم از نظر تعمیر و نگهداری نسبت به موتورهای احتراقی، می‌باشند. معایب پیل‌های سوختی شامل نیاز به مواد بیشتر و فرآیندهای سریع‌تر نسبت به دیگر پیل‌ها، خراب شدن پیل در اثر استفاده از سوخت ناخالص و افت بازدهی در اثر گرمای تولید شده در مدت زمان طولانی می‌باشند [۶].

## ۲-۱-۱ انواع پیل‌های سوختی

پیل‌های سوختی را می‌توان بر اساس نوع الکترولیت به پنج دسته طبقه‌بندی نمود [۷] که در آن‌ها هیدروژن یا مواد غنی از هیدروژن (مانند متانول) به‌عنوان سوخت، و اکسیژن یا هوا به‌عنوان اکسیدان مورد استفاده قرار می‌گیرند، که به اختصار به شرح هر کدام می‌پردازیم.

### ۱-۲-۱-۱ پیل سوختی فسفریک اسید<sup>۱</sup> (PAFC)

پیل سوختی فسفریک اسید اولین پیل سوختی تجاری می‌باشد که توسعه آن از اواسط دهه ۱۹۶۰ آغاز شد و از سال ۱۹۷۰ در مرحله آزمایش قرار گرفت. تحقیق بر روی این نوع پیل به منظور افزایش پایداری و عملکرد و کاهش هزینه همچنان ادامه دارد. الکترولیت مورد استفاده در این پیل سوختی فسفریک اسید با غلظت حدود ۱۰۰٪ می‌باشد. محدوده دمای کارکرد این پیل سوختی بین ۱۷۵ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد متغیر است. کاتالیست مورد استفاده در این نوع پیل سوختی، پلاتین و بافتی که برای نگهداری اسید به کار می‌رود از جنس سیلیکون کاربید (SiC) است. سوخت مورد استفاده در پیل سوختی فسفریک اسید، هیدروژن می‌باشد. واکنش‌هایی که در این نوع پیل انجام می‌شوند به صورت زیر می‌باشند:



### ۲-۲-۱-۱ پیل سوختی قلیایی<sup>۲</sup> (AFC)

پیل سوختی قلیایی یکی از فن‌آوری‌های توسعه یافته می‌باشد که از اواسط دهه ۶۰ در برنامه آپولو و شاتل‌های فضایی ناسا به کار گرفته شد. در این نوع پیل از اکسیژن و هیدروژن استفاده شده و الکترولیت آن نیز عموماً محلول پتاسیم هیدروکسید است. دمای عملیاتی آن از ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد متغیر است و غلظت

<sup>۱</sup> Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)

<sup>۲</sup> Alkaline Fuel Cell (AFC)

الکترولیت پتاسیم هیدروکسید نیز با دما تغییر می‌کند. الکترولیت معمولاً در یک بافت متخلخل (از جنس آزبست) نگهداری می‌شود. کاتالیست مورد استفاده در این نوع پیل از مواد متنوعی از قبیل نیکل، نقره و اکسیدهای فلزی می‌باشد.

واکنش‌هایی که در این نوع پیل انجام می‌شوند به صورت زیر می‌باشند:

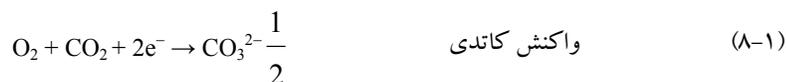


### ۱-۲-۳ پیل سوختی کربنات مذاب<sup>۱</sup> (MCFC)

پیل سوختی کربنات مذاب کاملاً متفاوت از سایر انواع پیل سوختی عمل می‌نماید. الکترولیت این پیل ترکیبی از نمک‌های کربنات مذاب می‌باشد. دو نوع ترکیبی که اکنون بیشترین کاربرد را دارند ترکیب کربنات سدیم و کربنات لیتیم و یا کربنات پتاسیم و کربنات لیتیم می‌باشند که در بافتی از جنس  $\text{LiAlO}_2$  نگهداری می‌شوند. برای ذوب نمک کربنات و دستیابی به هدایت یونی بهتر در الکترولیت، پیل سوختی کربنات مذاب در دمای بالا (۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) کار می‌کند. به واسطه دمای کارکرد بالا، در این نوع پیل سوختی از نیکل به عنوان آند و اکسید نیکل به عنوان کاتد استفاده می‌شود و نیازی به استفاده از فلزات کمیاب در الکترودهای آن نیست. پیل‌های سوختی کربنات مذاب با کاتالیست‌های نیکلی، که ارزان‌تر از کاتالیست‌های پلاتینی هستند عملکرد بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند.

واکنش‌هایی که در این نوع پیل انجام می‌شوند عبارتند از:

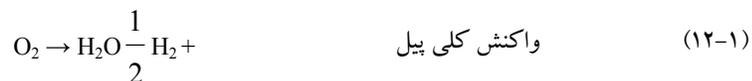
<sup>۱</sup> Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)



### ۱-۲-۴ پیل سوختی مبتنی بر غشای تبادل پروتون<sup>۱</sup> (PEMFC)

پیل سوختی مبتنی بر غشای تبادل پروتون (پلیمری) اولین بار در دهه ۱۹۶۰ برای برنامه فضایی جیمینی توسط ناسا استفاده شد. این نوع پیل سوختی از نقطه نظر طراحی و کارکرد یکی از جذاب‌ترین انواع پیل‌های سوختی است. پیل سوختی پلیمری دارای الکترولیت پلیمری به شکل یک ورقه نازک قابل انعطاف است که هادی یون هیدروژن (پروتون) می‌باشد و بین دو الکتروود متخلخل قرار می‌گیرد. جهت کارایی مطلوب، لازم است که الکترولیت از آب اشباع شود. نافیون<sup>۲</sup> یکی از بهترین الکترولیت‌های مورد استفاده در این نوع پیل سوختی است. این غشا نازک و سبک است و محدوده دمای کارکرد این پیل بین ۷۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد متغیر است. کاتالیست مورد استفاده در این پیل سوختی اغلب از جنس پلاتین بوده و میزان کاتالیست مصرفی در الکترودهای آن بیشتر از سایر انواع پیل‌های سوختی است. در پیل سوختی پلیمری سوخت مورد استفاده هیدروژن می‌باشد. پیل سوختی متانولی مستقیم<sup>۳</sup> نیز نوعی از پیل‌های سوختی مبتنی بر غشای پلیمری است که با یک اصلاح ویژه بر روی الکتروکاتالیست و نیز استفاده از متانول به عنوان سوخت ابداع گردیده است.

واکنش‌هایی که در پیل سوختی مبتنی بر غشای تبادل پروتون انجام می‌شوند عبارتند از:



پیل سوختی مبتنی بر غشای تبادل پروتون در مقایسه با انواع دیگر پیل‌های سوختی در یک حجم و وزن

<sup>۱</sup> Proton Exchange Membrane Fuel cell (PEMFC)

<sup>۲</sup> Nafion

<sup>۳</sup> Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)