

ساخت الکترودهای درون گذرنانولوله کربنی و بررسی عملکرد آن در فرآیند یون‌زدایی خازنی

حسام‌الدین محمدی، علی بیت‌الهی، حسین سربولکی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

beitolla@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش الکترودهای نانولوله ساخته شده به روش پرس پودر خشک با سطح ویژه $241/43 \text{ m}^2/\text{g}$ در فرآیند یون‌زدایی خازنی مورد استفاده قرار گرفت. ظرفیت خازن ساخته شده با الکترولیت دارای غلظت 50 mM ، ولتاژ اعمالی $1/57$ ، $1/924$ محاسبه گردید که با توجه به وزن الکترودها، ظرفیت خازنی ویژه $9/124 \text{ g}$ برای نانولوله‌های استفاده شده به دست آمده است. با اندازه‌گیری مقدار نمک جذب شده، بازده جذب الکترودهای نانولوله کربنی استفاده شده $2/5 \text{ mg/g}$ و بازده زمانی آن $1/25 \text{ mg/g.min}$ و همچنین بازده شارژ $0/26 \text{ mg/C}$ محاسبه گردید. در آزمون CV در خازنی ویژه‌ای که در ولتاژ بیشینه اعمالی ایجاد شده در حدود 124 g بوده است. در نتیجه آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقدار مقاومت سری $R_s=71/11$ و مقاومت موازی $R_p=222/9$ و ظرفیت خازن ایجاد شده $0/5 \mu\text{F}$ بوده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ فروردین ۱۳۹۴

پذیرش: ۲۰ شهریور ۱۳۹۴

کلید واژه:

یون‌زدایی خازنی، نانولوله کربن، الکتروود درون‌گذر، امپدانس الکتروشیمیایی

۱- مقدمه

امروزه مسئله تأمین آب سالم و انرژی دو چالش اساسی پیش روی جهان است. با توجه به محدودیت‌های موجود در منابع آب سالم شیرین، نمک‌زدایی از آب‌های لب شور و آب دریا جهت تأمین آب مورد نیاز برای مصارف مختلف، به عنوان راه‌حلی برای رفع مشکل کمبود آب در نظر گرفته شده است [۱]. امروزه روش‌های مختلفی در ابعاد صنعتی به فرآیند نمک‌زدایی می‌پردازند؛ از جمله روش‌های حرارتی مبتنی بر تبخیر و تقطیر و یا روش‌های مبتنی بر استفاده از

غشاء. در تمامی این روش‌ها انرژی بسیار زیادی مصرف می‌گردد تا نمک موجود در آب از آن جدا شود. به عنوان مثال یکی از روش‌های استفاده از غشاء، روش اسمز معکوس که به عنوان پرکاربردترین روش نمک‌زدایی مورد استفاده قرار گرفته است، نیازمند انرژی بسیار زیادی است تا آب با فشار بالا از درون غشاهای غیر متخلخل عبور داده شوند [۲]. با توجه به این مشکلات در چند سال اخیر توجه پژوهش‌های بسیار زیادی بر روی روش یون‌زدایی خازنی^۱

^۱ Capacitive deionization



صورت اسفنجی به عنوان الکترودهای میان گذر استفاده شده‌اند که البته به علت دشواری در سنتز و ساخت درجای الکترودها با این روش شکل و اندازه الکترودها با مشکل مواجه بوده است [۱۲].

در این پژوهش سلول یون زدایی خازنی با الکترودهای نانولوله کربنی با استفاده از روش پرس پودر خشک و بدون استفاده از افزودنی ساخته شده و ویژگی‌های سلول ساخته شده با اندازه‌گیری میزان جذب نمک و میزان انرژی مصرفی هنگام فرایند شارژ و دشارژ خازن مورد مطالعه قرار گرفته شده است. همچنین ویژگی ریز ساختاری و هم چنین سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات ناشی از فرایند ساخت الکترودها مورد بررسی قرار گرفته است. در انتها رفتار الکترو شیمیایی خازنی و همچنین امپدانس الکترو شیمیایی الکترودها ساخته شده مورد آزمایش قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- طراحی و ساخت سلول

در این پژوهش از نانولوله‌های چند دیواره تولید شده توسط شرکت نانوسیل استفاده شده است؛ Nanocyl™ NC 7000) که با روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) تهیه گردیده است. این محصول در بسیاری از پژوهش‌ها مورد استفاده قرار گرفته و شرکت سازنده از آن به عنوان نانولوله چند دیواره با بالاترین هدایت الکتریکی که در دسترس است نام برده. جدول ۱ برخی از مشخصات این نانولوله مورد استفاده که توسط شرکت سازنده ارائه گردیده را نشان می‌دهد.

متمرکز گردیده است. در این روش با عبور آب حاوی نمک از درون یا از میان دو الکترودها متخلخل، و با اعمال ولتاژ الکتریکی، یون‌های نمک درون آب جذب سطح الکترودها متخلخل می‌گردند و بدین گونه نمک موجود در آب حذف می‌گردد. انرژی مصرفی برای حذف یون‌ها در اثر تشکیل لایه مضاعف الکتریکی در سطح الکترودها، درون خازن تشکیل شده از این مجموعه ذخیره می‌گردد [۳] [۴]. پس از شارژ کامل خازن، با قطع ولتاژ اعمالی با آزاد شدن یون‌ها از سطح الکترودها انرژی تحت عنوان جریان دشارژ توسط خازن تولید می‌گردد و آب خروجی در این مرحله حاوی مقادیر زیادی یون نمک بوده و به عنوان پساب در نظر گرفته می‌شود. با توجه به اینکه می‌توان از منبعی ثابت به غیر از منبع آب در حال یون زدایی به عنوان شست و شو دهنده استفاده نمود، مقدار پساب تولیدی بسیار ناچیز است [۵]. علاوه بر آن با توجه به اینکه یون‌ها در داخل الکترودها باقی نمی‌مانند؛ برخلاف روش‌های غشایی که در آن‌ها به علت به دام افتادن یون‌ها، غشاهای اشباع و فرسوده می‌گردند. به همین علت طول عمر الکترودهای استفاده شده در فرایند یون زدایی خازنی بسیار بالا است [۶].

مواد متخلخل کربنی مانند کربن فعال [۷]، کربن مزومتخلخل [۸]، آنروژل‌های کربنی و همچنین نانوساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های کربنی [۹] و گرافن [۱۰] به علت دارا بودن سطح ویژه بسیار بالا و همچنین به علت هدایت بالای الکتریکی، گزینه‌های بسیار مناسبی برای استفاده به عنوان الکترودها در فرایند یون زدایی خازنی هستند [۱۱]. نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش‌های CVD به



قرار داده شد. دو واشرسیلیکونی با ضخامت 0.5mm بین مجموعه و صفحات پلاکسی قرار داده شد که در وسط این دو واشر متناسب با الکترودها، دایره‌هایی به قطر $1/7\text{cm}$ و مربعی به ابعاد $0.4 \times 0.4\text{cm}$ پنجره‌هایی جهت عبور الکترولیت برش داده شد. این واشرها جهت آب بندی سلول پس از فشرده شدن دو صفحه پلاکسی و هنگام عبور الکترولیت استفاده خواهند شد. در صفحه پلاکسی بالایی (اول) که الکترولیت از آن وارد سلول می‌شد یک حوضچه برای تجمع الکترولیت ایجاد شده که الکترولیت به صورت یک پارچه، بعد از تجمع در حوضچه از درون الکترودها عبور کند. این حوضچه‌ها توسط دستگاه CNC در وسط صفحات پلاکسی کف تراشی گردیده و ابعاد و شکل حوضچه‌ها با توجه به الکترودها استفاده شده دایره‌ای به قطر 2cm و مربع‌هایی به ضلع 2cm و 0.5cm بوده است. عمق حوضچه‌ها در همه موارد 0.2cm انتخاب گردید. در صفحه پلاکسی زیرین هیچ حوضچه‌ای قرار داده نشد و تنها به حد فاصل واشر و صفحه پلاکسی برای تجمع الکترولیت قبل از خروج از سلول اکتفا شد. در وسط صفحات پلاکسی دو حفره به قطر 4mm با لیزر ایجاد شد تا الکترولیت از درون این حفره وارد سلول شده و از آن خارج گردند. جهت انتقال الکترولیت از لوله‌های سیلیکونی با قطر خارجی 5mm و قطر داخل 2mm استفاده گردید که طول این لوله‌ها در قسمت ورودی و خروجی به ترتیب 3cm و 2cm بوده است. شانزده حفره به قطر $2/0.1\text{mm}$ با فاصله 5mm از لبه و از یکدیگر با لیزر در صفحات پلاکسی ایجاد گردید که محل قرارگیری پیچ‌ها خواهند بود. این مجموعه و صفحات پلاکسی توسط شانزده پیچ و مهره از جنس استیل ضد زنگ بر هم فشرده و

جدول ۱- مشخصات نانو لوله کربنی چند دیواره NC7000

مشخصه	واحد	مقدار	روش اندازه‌گیری
قطر میانگین	نانومتر	۹/۵	TEM
طول میانگین	میکرون	۱/۵	TEM
خلوص کربن	%	۹۰	TGA
اکسید فلزی	%	۱۰	TGA
کربن آمورف	-	-	HRTEM
سطح ویژه	m^2/g	۲۵۰-۳۰۰	BET

الکترودهای کربنی متناسب با شرایط در دو شکل و اندازه ساخته شدند که در قسمت‌های بعد به طور کامل به روش ساخت آن‌ها پرداخته خواهد شد. در مجموع الکترودهای نانو لوله کربنی به دو شکل ساخته شده اند، در حالت اول به شکل مربع با ابعاد $2 \times 2 \times 0.1\text{cm}$ و در حالت دوم به شکل دایره با قطر 2cm و با ضخامت 0.1cm ساخته شدند. متناسب با هر یک از الکترودها از سلول مناسب استفاده گردیده است، بدین صورت که برای هر سلول دو الکترودها بر روی توری استیل ضد زنگ با مش 80 قرار داده شد، توری‌ها به عنوان جمع کننده‌های جریان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ابعاد توری‌ها به صورت مربع‌های $2 \times 2\text{cm}$ و $0.5 \times 0.5\text{cm}$ بوده است و یک زائده از توری به طول 2cm خارج گردیده که به عنوان اتصال دهنده توری و تأمین کننده اختلاف پتانسیل الکتریکی استفاده شده است. یک قطعه دی الکتریک به ابعاد $2 \times 2\text{cm}$ بین دو الکترودها که بر روی توری اعمال شده‌اند قرار داده شد تا از اتصال کوتاه بین دو الکترودها جلوگیری به عمل آورد. جنس دی الکتریک، کاغذ صافی با ضخامت حدود $100\mu\text{m}$ انتخاب گردیده است. مجموعه ایجاد شده از فشرده شدن دو الکترودها قرار گرفته شده بر روی توری و دی الکتریک بین آن دو بین دو صفحه از جنس پلاکسی گلاس به ابعاد $4 \times 4 \times 0.5\text{cm}$

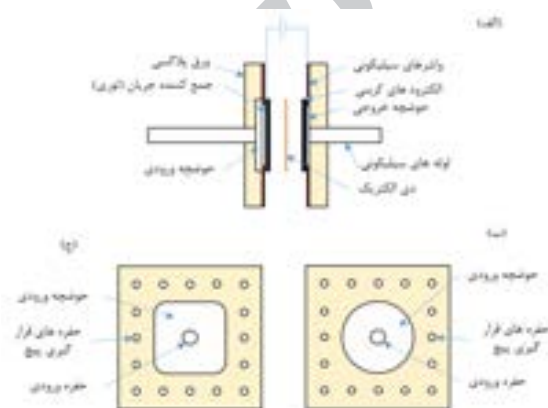


قالب ۰/۱gr نانو لوله کربنی وارد قالب گردیده و توسط سنبه استوانه‌ای تحت پرس بر روی توری فلزی اعمال گردید. فشار پرس به صورت یک مرحله‌ای و سه مرحله‌ای در مقادیر ۲۵، ۵۰ و 100 kg/cm^2 انتخاب و شرایط برای رسیدن به الکترودهای یکپارچه و بدون ترک ایجاد گردید. برای بررسی ویژگی‌های الکترودها ساخته شده، ریز ساختار الکترودها توسط FESEM مورد بررسی قرار گرفت و همچنین سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات با آزمون جذب و واجب گاز نیتروژن و با روش BET و BJH محاسبه گردید.

۲-۳- راه‌اندازی اولیه و بررسی رفتار با اسیلوسکوپ

در اولین مرحله پس از آماده شدن الکترودهای نانو لوله کربنی سلول یون زدایی با پارامترهای ثابت، راه‌اندازی گردید. بدین صورت که از کاغذ فیلتر صافی با ضخامت $100 \mu\text{m}$ به عنوان دی الکتریک استفاده شد. الکترولیت استفاده شده محلول سدیم کلرید 50 mM (سدیم کلرید با خلوص بیشتر از ۹۹٪)، ولتاژ اعمالی $1/5 \text{ V}$ و دبی آب عبوری که با پمپ سرنگی به صورت دقیق کنترل گردیده $0/5 \text{ mL/min}$ انتخاب شد. در این مرحله هدف تنها بررسی رخ دادن فرایند شارژ و دشارژ بوده است که هنگام اعمال ولتاژ به سلول یک جریان ماکسیمم شارژ ایجاد می‌گردد که به سرعت کاهش یافته و به صفر نزدیک می‌گردد که نشان‌دهنده تکمیل فرایند شارژ خازن است. در ادامه با قطع ولتاژ اعمالی دو سر سلول به یکدیگر اتصال کوتاه می‌گردد و همان روند شارژ ولی با مقادیر منفی ایجاد می‌شود که نشان‌دهنده مرحله دشارژ خواهد بود. برای بررسی این روند و تکرارپذیری آن در چرخه‌های مختلف تغییرات جریان بر حسب زمان توسط

محکم شدند. الکترولیت توسط یک پمپ سرنگی (فناوران نانو مقیاس SP1000) با دبی $0/5 \text{ ml/min}$ وارد سلول شده است. ولتاژ اعمالی توسط یک تأمین‌کننده ولتاژ اعمال گردیده است. در شکل ۱ (الف) نمای کناری از یک سلول کامل نشان داده می‌شود، همچنین در قسمت (ب) و (ج) به ترتیب شماتیک از صفحه پلاکسی بالایی سلول با حوضچه‌های دایره‌ای و مربعی نشان داده شده است.



شکل ۱- (الف) نمای کناری از یک سلول کامل، (ب) و (ج) به ترتیب شماتیک از صفحه پلاکسی بالایی سلول با حوضچه‌های دایره‌ای و مربعی و (د) تصویر سلول.

۲-۲- ساخت الکترودها نانو لوله کربنی

با توجه به عدم ایجاد شرایط مناسب الکترودها هنگام خشک شدن به علت انقباض شدید نانولوله‌های کربنی در هنگام خروج حلال [۱۳] و با توجه به مزایای عدم حضور چسب در الکترودها، روش ساخت الکترودها بدون چسب با استفاده از پرس پودر خشک انجام گرفت. در این روش از یک قالب پرس استوانه‌ای با قطر داخلی 2 cm به صورت ابتدا و انتهای باز، استفاده گردید. توری استیل $2 \times 2 \text{ cm}$ پس از تمیز شدن با الکل و حذف آلودگی سطحی در انتهای قالب چسبانده شده و قالب بر روی سطح فلزی صاف قرار داده شد. از سر دیگر



نانولوله‌ها کاملاً در هم تنیده و متراکم هستند و به همین علت است که هنگام عبور آب از درون الکتروود، کندی و رهاشدگی نانولوله‌ها رخ نمی‌دهد. علاوه بر این در تصویر حفرات در حدود 50nm دیده می‌شود که از کنار هم قرار گرفتن نانولوله‌ها به وجود آمده‌اند. این حفرات و دیگر حفرات نسبتاً بزرگ عامل به وجود آمدن قابلیت عبور دهی آب در الکتروود هستند. به عبارت دیگر آب از درون این حفرات و فواصل، از درون الکتروود عبور می‌کند. حفرات و فواصل بسیار کوچک‌تری نیز از کنار هم فشرده شدن نانولوله‌ها به وجود آمده که در فرایند CDI و جذب یون شرکت خواهند کرد. همچنین مشاهده می‌گردد که به هنگام فرایند پرس به هیچ یک از نانولوله‌ها آسیب نرسیده است و اثری از نانو لوله شکسته مشاهده نمی‌گردد. علاوه بر این در قسمت (ج) تصویر نانولوله‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مشاهده می‌گردد.

جهت بررسی دقیق تر حفرات ایجاد شده در فواصل بین نانولوله‌ها در اثر فرایند ساخت و همچنین مقدار سطح ویژه قابل دسترس از الکتروود پرس شده، آزمون جذب و واجذب گاز نیتروژن گرفته شد. در بررسی توزیع حفرات به روش BJH در تأیید تصاویر SEM توزیعی از حفرات دیده می‌شود که بیان گر ایجاد کانال‌ها و حفرات در اثر کنار هم فشرده شدن نانولوله‌ها است. در این روش با افزایش فشار گاز نیتروژن و اندازه‌گیری مقدار گاز جذب شده سطح ویژه و حجم حفرات محاسبه می‌گردد و همچنین با استفاده از یک مدل سازی ریاضی و با شبیه سازی و در نظر گرفتن حفرات به صورت استوانه‌ای توزیعی از اندازه حفرات 1 تا 100 نانو متر به دست می‌آید. در شکل ۳ نمودار توزیع حفرات BJH برای الکتروود

دستگاه اسیلوسکوپ (GW INSTEK GDS-1102U) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به آنکه اسیلوسکوپ تنها تغییرات ولتاژ بر حسب زمان را نشان می‌دهد در مسیر مدار سلول و منبع تغذیه ولتاژ یک مقاومت 15 اهمی قرار داده شد و تغییرات ولتاژ دو سر مقاومت توسط اسیلوسکوپ اندازه‌گیری و نمودار ولتاژ بر حسب زمان در چند سیکل شارژ و دشارژ ثبت گردید.

۲-۴- آزمون‌های الکتروشیمیایی

جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از محلول سدیم کلرید با غلظت 1M استفاده گردید. آزمون ولت‌متری چرخه‌ای در سرعت‌های 5 و 10mV/s انجام گرفت و در مواردی سرعت‌های 50 ، 100 و 200mV/s نیز انجام شد و همچنین دامنه پنجره ولتاژ، 0 تا 1 ولت انتخاب گردید. برای انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بازه فرکانس 500KHz تا 0.5Hz انتخاب شد. تغییرات ولتاژ متناسب با ولتاژ مدار باز سلول انتخاب گردید.

۳- نتایج و بحث

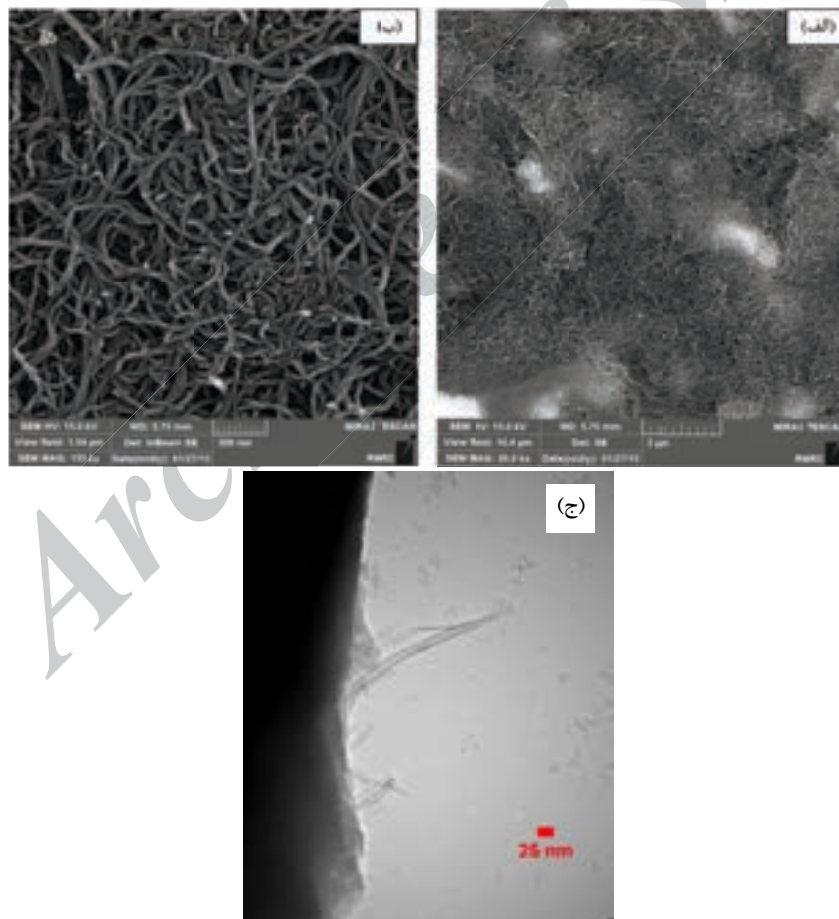
۳-۱- ساخت الکتروود نانو لوله کربنی

برای بررسی ریزساختار الکتروود پس از اعمال پرس و مشاهده وضعیت نانولوله‌ها، نمونه با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲- تصویر FESEM الکتروود نانو لوله کربنی را پس از اعمال فشار پرس در دو بزرگ‌نمایی نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویر با بزرگ‌نمایی کم مشاهده می‌گردد نانولوله‌ها در هم فشرده و یک پارچه هستند و همچنین از یکنواختی مناسبی برخوردار است. در بزرگ‌نمایی بالا دیده می‌شود که

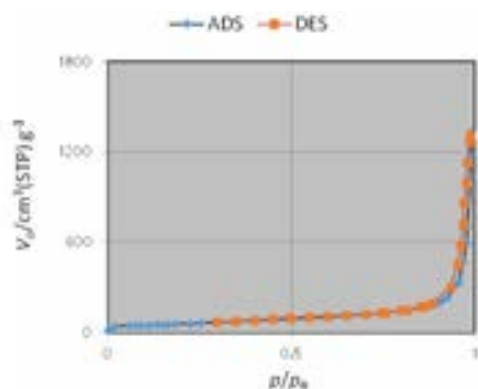


در الکترولیت. علاوه بر این یک پیک بسیار قوی در شعاع $1/6\text{nm}$ وجود دارد که احتمالاً علاوه بر حفرات و فواصل بسیار کوچک ایجادشده بین نانولوله‌ها حفرات درون نانولوله‌های کربنی را نیز شامل شده است زیرا گاز نیتروژن قابلیت دسترسی به این حفرات در درون نانولوله را دارد. این حفرات با قطر حفره در حدود ۳ نانومتر شرایط بسیار مناسبی را در فرایند یون‌زدایی خازنی ایجاد می‌کنند. زیرا همان‌گونه که در فصل دوم بیان شد، حفرات با این ابعاد باعث روی هم قرارگیری دو لایه مضاعف الکتریکی EDL روبه روی هم می‌شود که ظرفیت خازنی و ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد.

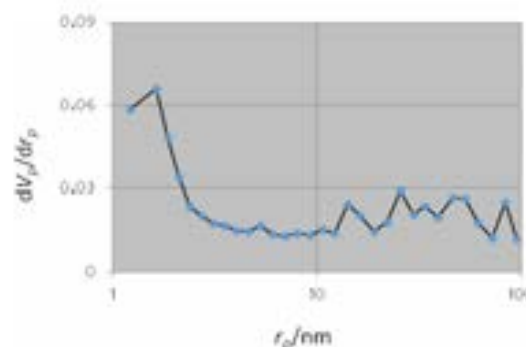
پرس شده نانولوله کربنی دیده می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پیک‌هایی با ابعادی شعاع 80nm ، 50nm و 25nm وجود دارد که مربوط به حفرات ماکرو با اندازه بزرگ‌تر از 50nm می‌باشد که این حفرات به خوبی در تصاویر FESEM قابل مشاهده هستند. علاوه بر این پیک‌ها، یک پیک دیگر در شعاع 15nm قرار دارد که آن نیز مربوط به فواصل ایجادشده در بین نانولوله‌های در هم فشرده‌شده است. مجموعه این حفرات قابلیت عبور دهی آب از درون الکترون را ایجاد می‌کند و توزیع مناسبی است برای در دسترس قرار گرفته شدن سطوح نانولوله‌های کربنی برای یون‌های موجود



شکل ۲- تصاویر FESEM الکترودهای نانولوله کربنی ساخته شده با استفاده از پرس پودر خشک، (الف) نمای کلی در بزرگنمایی 20K برابر، (ب) بزرگنمایی 135k برابر، (ج) تصویر TEM از نانولوله‌ها.



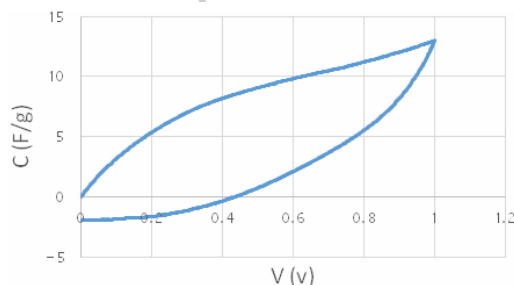
شکل ۴- نمودار ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن برای الکتروود نانو لوله کربنی پرس شده



شکل ۳- نمودار توزیع حفرات BJH برای الکتروودهای نانو لوله کربنی پرس شده.

۳-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی

الکتروودهای نانو لوله کربنی توسط روش CV مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. آزمایش با الکتروولیت ۱ مولار و نرخ روش ۱۰۰، ۵۰ و ۱۰ mV/s انجام پذیرفت. با توجه به اینکه نتایج انجام گرفته شده در نرخ‌های پایین‌تر به رفتار خازنی نزدیک‌تر بوده است، نمودار حاصل از نرخ رویش ۱۰ mV/s مورد بررسی قرار گرفت. با تقسیم مقادیر جریان ایجاد شده بر نرخ رویش مقادیر ظرفیت در هر ولتاژ اعمال می‌گردد و با تقسیم این عدد بر وزن نانولوله‌های مصرف شده در الکتروود، نمودار به صورت ظرفیت ویژه بر حسب ولتاژ اعمالی رسم گردیده است. شکل ۵ نمودار CV الکتروود نانو لوله کربنی را در الکتروولیت ۱ مولار نشان می‌دهد.



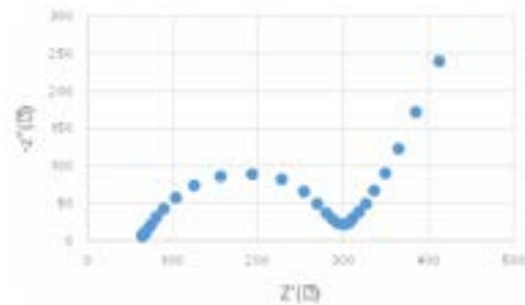
شکل ۵- نمودار CV الکتروود نانو لوله کربنی با الکتروولیت ۱ مولار و در نرخ رویش 10mV/s

نمودار جذب و واجذب گاز نیتروژن برای الکتروود نانو لوله کربنی پرس شده نیز در شکل ۴ قابل مشاهده است. جذب گاز در فشارهای بالا رخ داده است و همچنین فاصله نمودار واجذب کم بوده و هیستریزس کوچکی ایجاد گردیده است که علت آن نوع حفرات ایجاد شده در مجموعه است. در مواد متخلخل کربنی مانند مزومتخلخل‌ها و کربن اکتیو حفرات در درون ماده و با تقعر مثبت هستند و گاز درون حفرات به دام افتاده درحالی‌که حفرات در نانولوله‌های کربنی بیشتر در فواصل بین نانولوله‌ها بوده و دارای تقعر منفی، در نتیجه در فشارهای بالا گاز جذب سطوح خارجی نانولوله‌ها شده و به کم شدن فشار از روی سطوح آزاد می‌گردد.

سطح ویژه الکتروودهای نانو لوله کربنی محاسبه شده با روش BET و BJH به ترتیب ۲۱۶/۷۱ و ۲۴۱/۴ m²/gr بوده است که با توجه به مقادیری که شرکت سازنده اعلام کرده، در فرایند ساخت الکتروود سطح ویژه از دست نرفته است. حجم کل تخلخل نیز ۲/۰۰ m³/gr بوده که مقدار بسیار بالایی می‌باشد و علت آن حضور حفرات بزرگ ماکرو با ابعادی بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.



الکترودهای نانولوله کربنی در شکل ۶ مشاهده می‌گردد. مقادیر مقاومت‌ها و خازن ایجادشده توسط نرم‌افزار Zview محاسبه گردید. مقدار مقاومت سری $R_s=71/11$ و مقاومت موازی $R_p=233/9$ و ظرفیت خازن ایجاد شده $0.5 \mu F$ بوده است. با بررسی دیگر پژوهش‌ها مشاهده می‌گردد که الکترودهایی که برای این آزمون ساخته شده‌اند به نحوی تهیه می‌گردند که مقاومت الکترودها ساخته شده بسیار کم و در حدود چند ده اهم باشد [۱۵].



شکل ۶- نمودار نایکوئیست الکترودهای نانولوله کربنی

۴- نتیجه‌گیری

الکترودهای ساخته شده به روش پرس پودر خشک، از شرایطی کاملاً مناسب برای استفاده به عنوان الکترودهای درون گذر در سلول CDI برخوردار گردید. به گونه‌ای که الکترودها کاملاً یک پارچه و بدون هیچ گونه عیب و یا ترک حاصل شده و اتصال الکترودها و توری فلزی به عنوان جمع کننده جریان بسیار مستحکم و قابل قبول بوده است. سطح ویژه الکترودهای نانولوله‌های لوله کربنی ساخته شده $241/4 \text{ m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شده است همچنین حجم کل تخلخل نیز $2/00 \text{ m}^3/\text{gr}$ بوده که مقدار بسیار بالایی می‌باشد و علت آن حضور حفرات بزرگ ماکرو با ابعادی بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. سلول راه‌اندازی شده با الکترودهای

همان طور که مشاهده می‌گردد نمودار از حالت خازنی ایده آل (نزدیک به شکل مربعی) خارج گردیده و به حالت بیضوی در آمده است. دلیل فاصله گرفتن از حالت ایده آل مقاومت الکتریکی الکترودها است که در این مورد با توجه به بالا بودن هدایت الکتریکی نانولوله‌ها احتمالاً روش ساخت الکترودها که در آزمایش استفاده شده باعث ایجاد این رفتار مقاومتی گردیده است. در مجموع ظرفیت خازنی ویژه‌ای که در ولتاژ بیشینه اعمالی ایجادشده در حدود 12 F/g بوده است که با ظرفیت خازنی ویژه‌ای که در روش مطالعه مستقیم الکترودها در سلول CDI انجام گرفت هم خوانی و مطابقت داشته دارد.

علاوه بر این از الکترودهای نانولوله کربنی آزمون امیدانس الکتروشیمیایی نیز گرفته شد. مدار معادلی که برای این گونه الکترودها شبیه‌سازی می‌شود، شامل یک خازن و دو مقاومت، یکی به صورت موازی با خازن و دیگری به صورت سری می‌باشد. مقاومت سری مربوط به مجموعه مقاومت‌های اهمی غیر از خود الکترودها است که مقاومت محلول الکترولیت و مقاومت ایجادشده در اتصالات ساخت الکترودها خواهد بود (مقاومت ناشی از شیشه FTO و چسب دو طرفه کربن). مقاومت موازی با خازن مقاومت الکتریکی خود خازن می‌باشد. یک ناحیه خطی در نمودار نایکوئیست وجود دارد که به آن خط واربرگ^۱ گفته می‌شود که مربوط به نفوذ یون‌ها از الکترولیت به داخل الکترودها می‌باشد بدین گونه که هر چه این خط بلند تر باشد (در یک بازه فرکانس) مقاومت به نفوذ در الکترودها بیشتر است [۱۴]. نمودار نایکوئیست گرفته شده از آزمون امیدانس الکتروشیمیایی

^۱ Warburg line



- 1388–1442, Oct. 2013.
- [4] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, and V. Presser, "Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2296–2319, 2015.
- [5] Y. Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)," *Desalination*, vol. 228, no. 1–3, pp. 10–29, Aug. 2008.
- [6] M. a. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3845–3856, Apr. 2010.
- [7] P. Taylor, L. Chang, Y. Yu, X. Duan, W. Liu, L. Chang, Y. Yu, X. Duan, and W. Liu, "Capacitive Deionization Performance of Activated Carbon Electrodes Prepared by a Novel Liquid Binder Capacitive Deionization Performance of Activated Carbon Electrodes Prepared by a Novel Liquid Binder," *Sep. Sci. Technol.*, no. July, pp. 37–41, 2013.
- [8] C. Tsouris, R. Mayes, J. Kiggans, K. Sharma, S. Yiacoymi, D. Depaoli, and S. Dai, "Mesoporous Carbon for Capacitive Deionization of Saline Water," pp. 10243–10249, 2011.
- [9] K. Dai, L. Shi, J. Fang, D. Zhang, and B. Yu, "NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes," *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 1989–1992, 2005.
- [10] H. Li, L. Pan, T. Lu, Y. Zhan, C. Nie, and Z. Sun, "A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 653, no. 1–2, pp. 40–44, 2011.
- [11] Y. Liu, C. Nie, X. Liu, X. Xu, Z. Suna, and L. Pan, "Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 1388–1442, Oct. 2013.
- نانو لوله کربنی، به خوبی فرایند شارژ و ذخیره‌سازی انرژی و پس از آن فرایند دشارژ و رهایش انرژی را انجام داده است. ظرفیت خازن ساخت شده با الکترولیت ۵۰mM ولتاژ اعمالی ۱/۵۷، ۱/۹۴F محاسبه شده است که با توجه به وزن الکترودها، ظرفیت خازنی ویژه ۹F/g برای نانولوله‌های استفاده‌شده به دست آمده است. با اندازه‌گیری مقدار نمک جذب‌شده، و با اندازه‌گیری تغییرات غلظت یون‌ها با اعمال ولتاژ الکتریکی، بازده جذب الکترودهای نانو لوله کربنی استفاده شده ۲/۵mg/g و بازده زمانی آن ۱/۲۵mg/g.min و همچنین بازده شارژ ۰/۲۶mg/C محاسبه گردید. مقدار نمک جذب‌شده در شارژ اول ۸/۵۷mM بوده است که در شارژ‌های بعدی که با عبور مجدد الکتروود عبوری از درون سلول ایجاد گردیده، مقدار جذب به تدریج کاهش یافته و به ۴/۱۳mM رسیده است. در نتیجه آزمون‌های الکتروشیمیایی، ظرفیت خازنی ویژه‌ای که در ولتاژ بیشینه اعمالی ایجادشده در حدود ۱۲F/g بوده است و مقدار مقاومت سری $R_s = 71/11$ و مقاومت موازی $R_p = 233/9$ و ظرفیت خازن ایجاد شده ۰/۵μF محاسبه گردید.

مراجع

- [1] F. a. AlMarzooqi, A. a. Al Ghaferi, I. Saadat, and N. Hilal, "Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review," *Desalination*, vol. 342, pp. 3–15, 2014.
- [2] R. Semiat, "Energy issues in desalination processes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 22, pp. 8193–8201, 2008.
- [3] S. Porada, R. Zhao, a. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp.



- 1166–1169, 2015.
- [12] L. Wang, M. Wang, Z.-H. Huang, T. Cui, X. Gui, F. Kang, K. Wang, and D. Wu, “Capacitive deionization of NaCl solutions using carbon nanotube sponge electrodes,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 45, p. 18295, 2011.
- [13] K. Dai, L. Shi, D. Zhang, and J. Fang, “NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotube/active carbon combination electrode,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 2, pp. 428–433, Jan. 2006.
- [14] T. Cai, W. Xing, Z. Liu, J. Zeng, Q. Xue, S. Qiao, and Z. Yan, “Superhigh-rate capacitive performance of heteroatoms-doped double shell hollow carbon spheres,” *Carbon N. Y.*, vol. 86, pp. 235–244, 2015.
- [15] H. K. Mutha and E. N. Wang, “Carbon Nanotube Electrodes for Capacitive Deionization,” MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 2013.

Archive 03