Archive of SID

19th International Power System Conference

نوزدهمین کنفرانس بین المللی برق

PSC 2004

98-F-CAM-590

نقش نانوتکنولوژی در بهبود ذخیره‌سازی و انتقال انرژی

مهرنوش هور[۱]، معصومه رعیت‌پور[۲]، سهیلا دلیریان[۳]

mhoor@nri.ac.ir

پژوهشگاه نیرو- پژوهشکده شیمی و مواد

گروههای پژوهشی ۱- مواد غیرفلزی، ۲- متالورژی، ۳- شیمی و فرآیند

ایران

واژه‌های کلیدی : نانوتکنولوژی، کاربرد، ذخیره‌سازی انرژی، انتقال انرژی

چکیده

نانوتکنولوژی، تولید کار آمد مواد و دستگاهها با کنترل ماده در مقیاس نانو متر (10^{-7}m - 10^{-9}) می‌باشد. این تکنولوژی می‌تواند بواسطه فراهم آوردن امکان توانایی سنتز ترکیبات در مقیاس نانومتری، کنترل بسیار دقیق ابعاد و ترکیب و اسمبل آنها درساختارهای بزرگتر با ارایه خواص و کاربردهای بی‌نظیر، تحول عظیمی را در دنیا بوجود آورد. نانوتکنولوژی مکمل و پایه سایر تکنولوژی‌ها محسوب شده و بعنوان اولویت اول تحقیقات و انتقال تکنولوژی از بخش تحقیقات به صنعت در برنامه توسعه بسیاری از کشورهای دنیا قرار گرفته است. این تکنولوژی کاربردهای وسیعی را در حوزه‌های مختلف از جمله پزشکی، غذایی، بیوتکنولوژی، الکترونیک، کامپیوتر، ارتباطات، حمل و نقل، انرژی، برق، محیط زیست، مواد، هوافضا، نظامی و ... به خود اختصاص داده است. در این میان نقش نانوتکنولوژی در بخش انرژی اعم از بهبود در ذخیره‌سازی و همچنین انتقال انرژی به ویژه از نقطه نظر مواد مورد استفاده از اهمیت بسزایی برخوردار است. با استفاده از نانوپودرها و بدنه‌های نانو ساختار امکان ساخت کلیه تجهیزات مورد استفاده در صنعت برق با کارآیی بسیار بهتر و حداقل مصرف انرژی، سبکتر، محکمتر و با قابلیت انعطاف فراهم خواهد آمد. از جمله موارد کاربردی در بخش انرژی می‌توان به سلول‌های خورشیدی فتوولتاییک با بازدهی تبدیل بالا، پیل‌های سوختی با حداکثر کارآیی، سیستم‌های ذخیره‌ساز انرژی با حداکثر توان، کابل‌های ابررسانایی دما بالا و ... اشاره کرد. تاثیر مثبت استفاده از نانوتکنولوژی بر کارآیی سلول‌های خورشیدی و همچنین اجزای مختلف پیل‌های سوختی از جمله الکترودها، الکترولیت و افزایش قابل توجه بازده و عمر مفید آنها کاملا ثابت شده است. نانوتیوب‌های کربنی به دلیل دارا بودن هدایت الکتریکی و حرارتی بالا و قابلیت استفاده به‌عنوان جذب‌کننده و ذخیره‌ساز هیدروژن مطرح می‌باشند. بکارگیری مواد نانوساختار در کاتالیست‌های مورد استفاده در محفظه

www.SID.ir

Archive of SID

احتراق توربین‌های گازی به‌جهت کاهش آلاینده‌های ناشی از گازهای خروجی از دودکش‌های نیروگاهها بسیار با اهمیت می‌باشد. در مقاله حاضر به اهمیت نقش نانوتکنولوژی در بهبود ذخیره‌سازی و انتقال انرژی با ذکر زمینه‌های کاربردی و مواد مورد استفاده در هریک پرداخته شده است.

مقدمه

نانوتکنولوژی، فن‌آوری ساخت مواد با پیاده‌سازی ساختار مولکولی مورد نظر با دقت اتمی می‌باشد. از آنجاییکه کلیه محصولات و فرآورده‌های مادی از قرار گرفتن اتم‌ها با نظم خاصی در کنار یکدیگر به‌وجود می‌آیند، نانوتکنولوژی امکان تولید بالقوه کلیه فرآورده‌های مورد نیاز انسان را فراهم می‌آورد. البته فراگیر شدن این فن‌آوری مستلزم تولید فرآورده‌ها با قیمت پایین و سرعت بالا در مقیاس انبوه است. در واقع نانوتکنولوژی گامی در راستای توسعه ابزار انسان برای تسلط بر طبیعت می‌باشد. نانوتکنولوژی از این جهت که در حال حاضر به‌عنوان پیشرفته‌ترین فن‌آوری جهان مطرح بوده و قابلیت ایجاد تحولی عظیم در صنایع مختلف را دارا می‌باشد، از اهمیت بسیار زیادی برخوردار بوده و در زمره فن‌آوری‌های استراتژیک می‌باشد. از طرفی هرگونه اقدامی در راستای توسعه این فن‌آوری باید با دقت فراوان و عملکرد سریع صورت گیرد تا بتوان امکانات ساخت و تولید ادوات و تجهیزات برای بهره‌برداری هرچه بیشتر در صنایع مختلف را فراهم آورد. با توجه به تأثیر نانوتکنولوژی بر تمام جنبه‌ها، محققین معتقدند متخصصان علوم و فنون مختلف بدون گرایش به مباحث در مقیاس نانو طی چند دهه آینده فرصتی برای رشد نداشته و بدون بهره‌گیری از نانوتکنولوژی عملکردشان دچار اختلال خواهد شد. نانوتکنولوژی با توجه به امکان ایجاد توسعه همه‌جانبه و سریع، قابلیت ایجاد شکاف عمیق بین کشورهای پیشرفته و در حال توسعه را دارا بوده و لذا ابزار جدیدی برای اعمال قدرت سیاسی و اقتصادی به‌شمار می‌آید. تحقیق در زمینه کاربرد نانوتکنولوژی در تولید منابع انرژی جایگزین نفت و گاز از یک سو و نگرانی‌های زیست محیطی و آلودگی هوا متاثر از سوخت‌های فسیلی از سوی دیگر، منجر به توسعه سرمایه‌گذاری در تکنولوژی باطری و پیل‌های سوختی و سلول‌های خورشیدی خواهد شد. این مساله با وجود ادامه یافتن بحران نفت از لحاظ افزایش طولانی مدت قیمت و مسائل توزیع آن از نظر نظامی و سیاسی، افزایش نیاز جهانی برای تامین انرژی و سعی در یافتن جایگزینی با کمترین اثرات آلودگی می‌تواند به‌عنوان زنگ خطری برای کشورهای تولیدکننده نفت به شمار آید و ممکن است در زمانی زودتر از آنچه پیش‌بینی می‌شود، باعث از دست دادن بازارهایشان شود و آنها را با بحران جدی روبرو نماید[۱و۲]. بنابراین با توجه به اهمیت موضوع، انجام تحقیقات و سرمایه‌گذاری در این زمینه می‌تواند روند مستمری را در بهبود عملکرد سیستم‌های تولید و ذخیره‌ساز انرژی به وجود آورد که ضمن ارائه کارآیی بهتر، باعث افزایش طول عمر آنها نیز گردد.

سیستم‌های انرژی

اگرچه در حال حاضر نفت، گاز و سایر سوخت‌های فسیلی به‌عنوان منابع اصلی تامین‌کننده انرژی به‌شمار می‌روند، اما اثرات زیست محیطی و تجدیدناپذیربودن آنها سبب شده است تا ایده جایگزینی آنها با منابع انرژی جدید و تمیز بیش از پیش تعقیب گردد. این در حالی است که مزایای استفاده از نانوتکنولوژی به‌عنوان یک نیروی پیشران، توسعه مستمر در این زمینه را افزایش داده است.

توسعه علوم و مهندسی نانومواد در این راستا نیز متضمن گسترش هرچه بیشتر سیستم‌های تولید انرژی، افزایش ظرفیت ذخیره انرژی و همچنین قابلیت کنترل انتقال انرژی طی چند سال آینده خواهد بود. ترکیب نانومواد ارزان، سبک و قابل بازیافت توسعه مستمر انرژی‌های تجدیدپذیر را افزایش داده و قابلیت استفاده از آنها را برای کشورهای در حال توسعه و هم‌چنین مناطق دورافتاده فراهم خواهد آورد. بر این اساس پیش‌بینی می‌شود تولید انرژی از منابع تجدیدپذیر به میزان ۲۵-۲۰ درصد تا سال ۲۰۲۰ میلادی افزایش یابد[۳]. البته توسعه در این زمینه نیازمند افزایش تقاضای جهانی از نظر ظهور مسائل اقتصادی دراز مدت (به‌عنوان مثال افزایش قیمت

www.SID.ir

Archive of SID

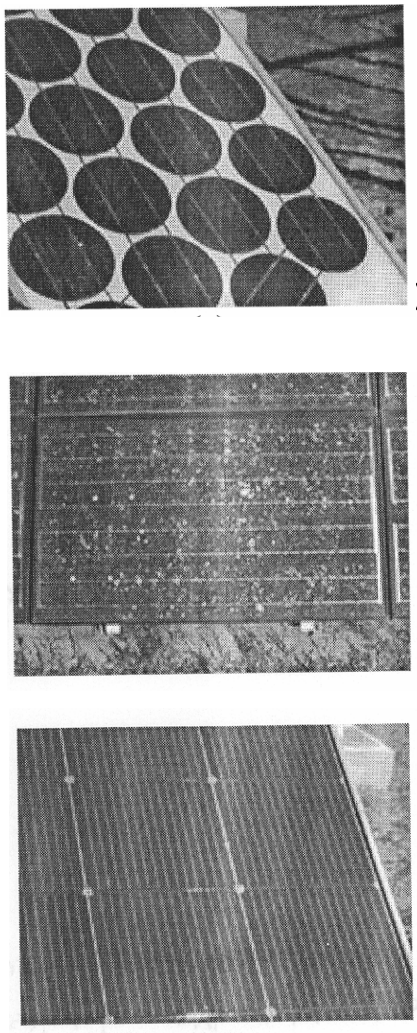
نفت یا مسائل توزیع آن از نظر ایجاد بحران‌های سیاسی و نظامی و هم‌چنین کاهش اثرات محیط زیستی و آلودگی هوا) خواهد بود.

به‌منظور ظهور تغییرات چشمگیر در این زمینه، استفاده از تکنولوژیهای نوینی همچون نانوتکنولوژی و بهره‌گیری از نانومواد برای دستیابی به سیستم‌های انرژی پربازده موضوع توسعه‌های جدید هستند.

از جمله موارد کاربردی نانوتکنولوژی در این بخش می‌توان به سلول‌های خورشیدی فتوولتاییک، سیستم‌های ذخیره‌ساز انرژی با استفاده از نانوتیوب‌های کربنی، پیل‌های سوختی و کاتالیست‌های نانوساختار اشاره نمود که در ادامه توضیحاتی راجع به هر یک ارائه شده است.

سلول‌های خورشیدی فتوولتاییک

تولید الکتریسیته به روش فتوولتاییک[1] متداول‌ترین فن‌آوری است که در آن نانوتکنولوژی و مواد نانوساختار نقش مهمی را ایفاء می‌نمایند. در حال حاضر میزان تقاضای جهانی برای تولید انرژی الکتریکی توسط سلول‌های خورشیدی فتوولتاییک، ۴۰۰ مگاوات در سال برآورد شده است[۳]. با توجه به اهمیت تولید انرژی بدین طریق برای مناطق دورافتاده‌ای که به سیستم‌های انتقال و توزیع نیرو دسترسی نداشته و در عین حال در معرض تابش خورشید قرار دارند و هم‌چنین قابلیت‌های بالای نانوتکنولوژی در مورد بهره‌گیری از سلول‌های فتوولتاییک در این سیستم، سرمایه‌گذاری برای استفاده از انرژی تابشی خورشید را در اولویت اول سایر سیستم‌های انرژی قرار داده است. اساس عملکرد سلول‌های خورشیدی بر پایه اثر فتوولتاییک (PV) ایجاد اختلاف پتانسیل بین دو لایه از یک صفحه نیمه‌هادی است که در معرض تابش نور خورشید قرار گرفته است. بنابراین نیمه‌هادیهای به‌کار رفته در سلول‌های PV تاثیر بسزایی در راندمان تولید انرژی دارند. در صورت انتخاب مناسب نیمه‌هادی مورد نظر، انرژی کافی به اتم رسیده و با آزادسازی الکترون، جریان الکتریکی به‌میزان کافی ایجاد می‌گردد. سلول‌های خورشیدی متداول به دو نوع سیلیکونی و غیرسیلیکونی تقسیم می‌شوند. سلول‌های خورشیدی سیلیکونی نیز به سه دسته تک‌کریستال، پلی‌کریستال و آمورف طبقه‌بندی می‌شوند. در شکل ۱ پانل‌های خورشیدی سیلیکونی تک‌کریستال، پلی‌کریستال و آمورف نشان داده شده‌اند[۴].



شکل ۱- پانل‌های خورشیدی سیلیکونی:
a)تک‌کریستال، b)پلی‌کریستال و c) آمورف

پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۱۰ میلادی تکنولوژی سیلیکونی تک‌کریستال و پلی‌کریستال حدود ۷۰ درصد بازار جهانی را به خود اختصاص دهند.

ویفرهای تک کریستال از شمش های تک کریستالی‌به ضخامت ۰/۳-۰/۲ میلی متر، تشکیل می شوند که در دمایی

۱- تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی

www.SID.ir

Archive of SID

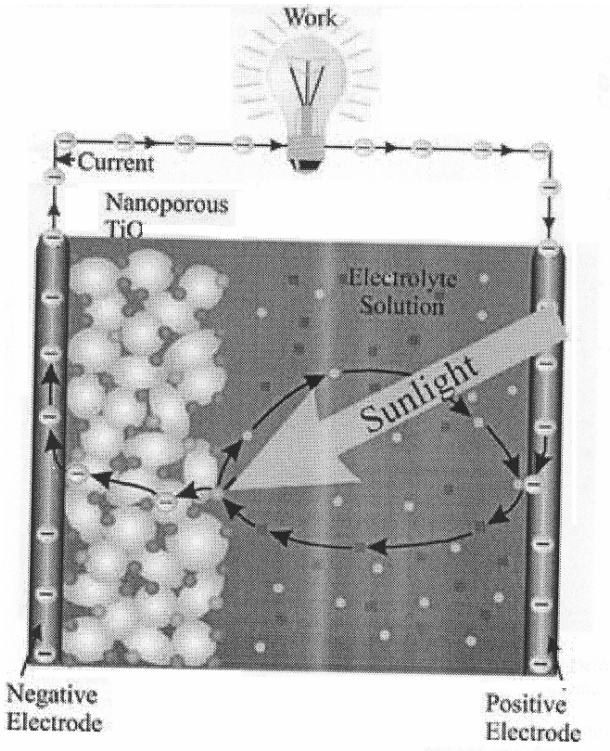
در حدود$^{\circ}C$۱۴۰۰ ، رشد داده شده‌اند. این روش، روش‌بسیار گرانی بوده و سیلیکون بدست آمده باید بسیار خالص باشد.
ویفرهای پلی‌کریستال توسط ریخته‌گری سیلیکون مذاب داخل قالب به‌دست می‌آیند و به‌صورت ویفر نهایی برش زده می‌شوند. با وجودیکه روش ساخت آنها نسبت به ویفرهای تک‌کریستال ارزانتر است، اما از راندمان پایینتری برخوردارند. لازم به‌ذکر است در هر دو روش حدود نیمی از سیلیکون ساخته شده از بین می‌رود.

روش ساخت سیلیکون آمورف بر پایه تکنولوژی لایه نازک و لایه‌نشانی سیلیکون بر روی پایه‌های ارزان‌قیمت شیشه و پلاستیک می‌باشد و با وجود مصرف مقدار ماده کمتر(در مقایسه با سیلیکون کریستالی ۳۰۰ بار کمتر) و تولید انبوه راحت‌تر، راندمان آنها در حد استفاده در مصارف کم‌توان نظیر ساعت و ماشین حساب جیبی است و بندرت از آنها در پانل‌های خورشیدی استفاده می‌شود.

دو گروه از انواع ویفرهای غیرسیلیکونی به‌کار گرفته شده و موجود در مقیاس تجاری برای تبدیل انرژی خورشیدی عبارتند از: سلول‌های دی‌سلنید ایندیم/مس(CIS) و تلوراید کادمیم(CdTe) که پیش‌بینی‌می‌شود به‌دلیل سمی بودن کادمیم استفاده‌از آن طی چند سال آینده محدود شود[۵].

با ارائه مقدماتی در خصوص سلول‌های خورشیدی متداول و با توجه به آنکه پدیده فتوولتاییک تنها با برخی از طول‌موجها ایجاد می‌شود، لازم است فوتونها دارای حداقل انرژی برای برانگیخته شدن باشند. از سوی دیگر در صورتیکه مقدار انرژی فوتون از میزان انرژی مورد نیاز برای برانگیختن مولکول بیشتر باشد، منجر به ایجاد خلاء و به هدر رفتن انرژی خورشید تا ۷۰ درصد بدون جذب می‌شود. در این راستا می‌توان با اعمال تمهیدات مناسبی از به‌هدر رفتن فوتون‌ها ممانعت به‌عمل آورد. یکی از این تمهیدات، استفاده از ذرات بسیار ریز TiO_2 با اندازه در حدود ۲۰ نانومتر بوده که می‌تواند سطح مؤثر جاذب نور را به میزان قابل توجهی افزایش دهد و بدین ترتیب میزان جذب نور را تا حدود ۱۰۰ برابر بیشتر نماید[۶].

این سیستم، اساس سلول خورشیدی Gratzel را تشکیل می‌دهد که توسط دو هادی ترانسپارنت به‌عنوان الکترود و یک محلول الکترولیت شامل مولکولهای رنگی[1] تکمیل می‌شوند. با جذب نور توسط مولکولهای رنگی، برانگیختگی به سطح انرژی بالاتر و انتقال الکترون از آنها به ذرات TiO_2 صورت می‌گیرد. بدین ترتیب مولکول رنگی دارای بار مثبت و ذره TiO_2 دارای بار منفی می‌شود. در شکل ۲ شماتیک یک سل Gratzel با ذرات نانوسایز TiO_2 نشان داده شده است[۶].



شکل ۲- شماتیک یک سل Gratzel با ذرات نانوسایز TiO_2

پیل‌های سوختی SOFC[2]

یک پیل سوختی منبعی برای تولید انرژی است که قابلیت تولیدانرژی الکتریکی را با میزان اتلاف بسیار کم دارا می‌باشد.

سوخت اصلی پیل‌های سوختی، هیدروژن است. در یک پیل سوختی، اتمهای هیدروژن از طریق آند وارد پیل می‌شوند و از طریق یک واکنش شیمیایی (گاهی بر اثر تحریک یک کاتالیست)، الکترونهای خود را از دست می‌دهند و به الکترون

1-Dye Molecules
2-Solid Oxide Fuel Cell

www.SID.ir

Archive of SID

و پروتون تجزیه می‌شوند. الکترونها از راه مدار و پروتونها به واسطه الکترولیت خود را به کاتد می‌رسانند. لازم بذکر است که‌الکترونهای‌واردمدارشده، جریان الکتریکی را برقرار می‌کنند.

از جمله پیشرفتهای صورت گرفته در پیل‌های سوختی استفاده از نانوتکنولوژی با هدف افزایش راندمان تولید انرژی و کاهش آلودگی محیط زیست می‌باشد. از میان پیل‌های سوختی رایج، نوع اکسید جامد آن(SOFC)، بیشتر برای نیروگاههای تولید برق مطرح هستند. تاثیر مثبت استفاده از نانوتکنولوژی بر کارآیی اجزای مختلف پیل‌های سوختی SOFC از جمله الکترودها و الکترولیت و افزایش قابل توجه راندمان و عمر مفید پیل‌ها، بواسطه بهره گیری از مواد نانوساختار بوده که نقش مهمی را در این زمینه ایفاء می‌نمایند. به سبب بالا بودن نسبت سطح به حجم ذرات نانو، قابلیت ایجاد ساختارهای متخلخل، فراهم آوردن امکان کاهش ابعاد پیل‌ها، کاهش مقاومت سطحی الکترود/الکترولیت و کاهش دمای کاری پیل‌ها توجه زیادی به آنها معطوف شده است.

با توجه به نقش توزیع‌کننده جریان عوامل واکنش‌گر، انتقال‌دهنده الکترونها و ایجاد ارتباط بین کاتالیزور و صفحات جمع کننده جریان پیل توسط الکترودها، لازم است انجام واکنشهای شیمیایی مورد نیاز در الکترودها به‌خوبی صورت گیرد. بدین منظور استفاده از الکترودهایی پیشنهاد می‌شود که دارای تخلخل بسیار زیاد و قابلیت نفوذ بالای هوا و سوخت باشند و در عین حال رطوبت جذب نکرده و طول عمر بالایی داشته باشند. دستیابی به تمام عوامل فوق در صورت استفاده از الکترودهایی با ابعاد نانومتر میسر است. در واقع کاهش ابعاد ذرات الکترودها در حد نانومتر منجر به کاهش انرژی تشکیل نقص‌ها در ساختار سرامیکی الکترود مانند نقص جای خالی اکسیژن و در نتیجه افزایش احتمال حضور نقص‌ها می‌شود و بدین‌ترتیب هدایت الکترونی و خواص سطحی الکترودها بهبود می‌یابد.

طی چند سال اخیر از میان مواد مختلف، آنچه برای پیل‌های SOFC به‌عنوان الکترود آند مطرح شده است عبارتند از: Ni/YSZ، CeO_2 تقویت شده با گادولینیم (GDC)، Ni/CeO_2، Cu/CeO2، Ni/GDC، Ni/YSZ، Ni/SDC[1]، Ni/YSZ10Ti، سیستم‌های‌پروسکایتی برپایه کرومیت لانتانیم و تیتانات استرانسیم نظیر LCS [2].

با توجه به مزایا و معایب خاص کاربردی هر یک از ترکیبات فوق، امکان ساخت الکترودهایی با ساختار نانو با استفاده از آنها مطرح می‌باشد. طی پیشرفتهای حاصله در این زمینه سیستم‌های SDC و GDC بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای کاتد این پیل‌ها نیز معمولا از $LaMnO_3$ تقویت‌شده با عناصر قلیایی خاکی نظیر Sr یا ترکیباتی از کرومات ساماریم و استرانسیم به همراه SDC استفاده می‌گردد که ترکیب دوم بیشتر برای سیستم‌های نانوساختار مطرح است.

با توجه به اهمیت نقش الکترولیت پیل‌های سوختی بلحاظ هدایت یونهای اکسیژن از کاتد به آند، تا بحال استفاده از مواد اکسیدی با ساختار فلوریت نظیر YSZ از بیشترین درجه اهمیت برخوردار بوده است. اما هدایت یونی اکسیدی آنها در محدوده دمایی ۶۵۰–۵۰۰ درجه سانتی‌گراد چندان مناسب نیست. لذا در پی یافتن جایگزینی مناسب طی چند سال گذشته الکترولیت‌های CeO_2 تقویت شده یا ساماریم و گادولینیم بسیار مورد توجه بوده‌اند. از جمله موارد دیگر در این راستا می‌توان به الکترولیت‌های نانوساختار کامپوزیتی بر پایه CeO_2 اشاره کرد[۷ و۸].

سیستم‌های ذخیره‌ساز انرژی با استفاده از نانوتیوب‌های کربنی

نانوتیوب‌های کربنی، لوله‌هایی مستقیم با قطری در حدود نانومتر و خواصی نزدیک به الیاف ایده‌آل گرافیت هستند.

این نانوتیوب‌ها به دلیل دارا بودن هدایت الکتریکی و هدایت حرارتی بالا و هم‌چنین انعطاف‌پذیری و استحکام بالا کاربردهای گسترده‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. نوع ساختار و خواص سطحی آنها، قابلیت استفاده از آنها را به‌عنوان جذب‌کننده، حسگر گاز و ذخیره‌ساز هیدروژن مطرح نموده است. تاکنون دو شکل مختلف از نانوتیوب کربنی به صورت نانوتیوب‌های چنددیواره‌ای و تک دیواره‌ای شناخته

۱– CeO_2 تقویت شده با ساماریم

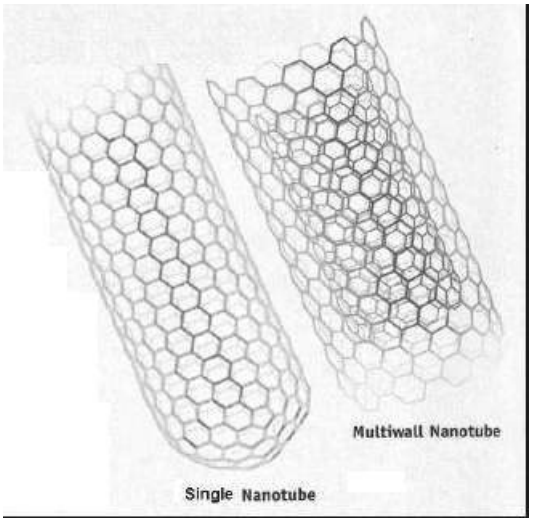
2- Strantium Sbstituted Lanthanum Chromite

www.SID.ir

Archive of SID

شده‌اند که از لحاظ ظاهر، ساختار و گرافیته شدن با هم متفاوتند[۹]. نوع چنددیواره‌ای، الیاف گرافیتی ایده‌آل تک‌بلور در حد نانومتر می‌باشند. درصورتیکه نانوتیوب‌های تک دیواره‌ای، از الیاف فولرین[۱] کشیده شده تشکیل شده‌اند. برای تولید نانوتیوب‌ها روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است. نانوتیوب‌های چندلایه می‌توانند بواسطه برخورد قوس الکتریکی بین الکترودهای گرافیت در فشار ۵۰۰torr در گاز هلیم یا بوسیله الکترولیز نمکهای هالید ذوب شده با الکترودهای کربن در اتمسفر آرگون تهیه شوند. علاوه براین آنها می‌توانند بوسیله تجزیه هیدروکربن‌ها مانند استیلن تحت شرایط خنثی و دمای ۷۰۰°C در حضور کاتالیست گرافیت ـ آهن ، کبالت ـ گرافیت و آهن ـ سیلیس تهیه گردند. حضور ذرات فلزات واسطه برای تشکیل نانو تیوب‌ها بوسیله فرآیند پیرولیز ضروری است و قطر آنها بوسیله اندازه ذرات فلز تعیین می‌شود. ضخامت دیواره نانو لوله بستگی به اندازه منبع کربن و همچنین فلز انتخاب شده دارد.

از جمله روش‌های سنتز نانوتیوب‌های کربنی تک‌دیواره می‌توان به مواردی نظیر تخلیه قوس الکتریکی[۲]، تبخیر لیزری[۳]، رسوب گذاری شیمیایی ـ حرارتی بخار(TCVD)[۴]، رسوب‌گذاری شیمیایی ـ پلاسمایی بخار[۵]، رسوب گذاری شیمیایی مایکروویو بخار[۶] و سنتز الکتروشیمیایی اشاره نمود. در شکل ۳ تصاویری از نانوتیوب‌های تک‌دیواره و چند دیواره نشان داده شده است.



شکل ۳- تصاویر نانوتیوب‌های کربنی تک‌دیواره و چند دیواره

کاربردهای نانوتیوب‌ها براساس ساختار، خواص و ابعاد آنها تعریف شده است. در این میان کاربردهای الکترونیکی بر پایه نانوتیوب‌های تک دیواره استوار است. در حالیکه در مورد سایر کاربردها، تفاوت چندانی میان نوع تک دیواره و چند دیواره وجود ندارد. به‌عنوان مثال می‌توان به امکان استفاده از نانو تیوب‌های تک دیواره[۷](SWNT) برای بهبود عملکرد حسگرهای مولکولی گازهایی نظیر NO_2 و NH_3 و هم‌چنین استفاده از نانوتیوب‌های چند دیواره[۸] (MWNT) به‌عنوان یک عنصر حسی فعال برای تشخیص بخار آب، NH_3، CO و CO_2 اشاره کرد[۱۰].

بر اساس انجام تحقیقات متعدد در راستای امکان‌سنجی دستیابی به راندمان بالای ذخیره‌سازی انرژی و با وجود پتانسیل بالای استفاده از نانوتیوب‌ها در این زمینه، ذخیره‌سازی هیدروژن با استفاده از نانوتیوب‌ها به یک موضوع جهانی تبدیل شده است.

در این راستا مزایای هیدروژن به‌عنوان یک سوخت ایده‌آل و یک حامل انرژی قابل توجه، عبارتست از:

- تولید آسان
- سهولت حمل و نقل
- قابلیت تبدیل آسان به صورتهای دیگر انرژی

۱- فولرین یک مولکول بسته با اتمهای کربن ۳ وجهی کروی است.
2- Arc Discharge
3- Laser Vaporization
4- Thermal Chemical Vapor Deposition
5- Plasma CVD
6- Microwave CVD
7- Single Wall Nanotubes
8- Multi Wall Nanotubes

www.SID.ir

Archive of SID

- کارآیی بالا
- عدم ایجاد آلودگی محیط زیست

در نانوتیوب‌های کربنی، اتمهای کربن توسط نیروی واندروالس به یکدیگر متصل شده‌اند. این نیروها مولکولهای هیدروژن را در ساختمان مولکولی کربن جذب نموده و باعث ذخیره‌سازی هیدروژن در حفرات تیوب‌ها و داخل ساختار می‌گردد. این تیوب‌ها انعطاف‌پذیر بوده و دارای خواصی بوده که اجازه می‌دهد مانند یک اسفنج، هیدروژن را پیرامون خود احاطه نمایند.

برطبق تحقیقات انجام گرفته، نشان داده شده است که ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن و چگالش آن داخل حفرات نانوتیوب تک‌دیواره(SWNT) نسبت به چند دیواره (MWNT) بیشتر است. علت این موضوع افزایش خطی ظرفیت ذخیره هیدروژن در مقابل افزایش قطر در SWNT بوده، در حالیکه برای MWNT این پارامتر مستقل از قطر است. علاوه‌براین جذب هیدروژن روی سطوح داخلی و خارجی SWNT صورت می‌گیرد، در حالیکه در مورد MWNT جذب تنها از طریق سطوح خارجی اتفاق می‌افتد.

پتانسیل SWNTها برای ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای اتاق و فشار ۱۰Mpa به میزان ٪۴/۲ وزنی هیدروژن می‌باشد و با کاهش فشار تا ۱atm، بیش از ٪۷۸ گاز جذب شده آزاد می‌شود. این قضیه در مورد MWNTها که جذب برای دسته‌های مرتب چیده شده آنها بر روی سطوح خارج و در کانالهای موجود بین نانوتیوب‌ها صورت می‌گیرد، به میزان ٪۳/۵ وزنی هیدروژن وجود دارد که البته ۷ برابر بزرگتر از مقدار جذب شده گاز در نانوتیوب‌هایی است که بصورت تصادفی قرار گرفته‌اند[۱۰].

در زمینه ذخیره‌سازی هیدروژن توسط سایر سیستم‌ها اعم از نانوتیوب‌های غیرکربنی نیز تحقیقاتی در حال انجام است. در این میان می‌توان به مواردی نظیر نانوتیوب‌های TiS_2 و MoS_2 اشاره کرد. نانو لوله‌های TiS_2 در دماهای ۲۵°C و فشار ۴Mpa (۳۹/۵ atm) قادرند ٪۲/۵ وزنی هیدروژن را بصورت برگشت پذیر ذخیره نمایند. نانوتیوب‌های MoS_2توانایی ذخیره‌سازی هیدروژن را از طریق ذخیره‌سازی گازی یا الکترود شیمیایی دارا می‌باشند. واکنشهای جذب و دفع، بازگشت‌پذیری بالایی را در دمای ۲۵°C نشان داده‌اند که این بیانگر خاصیت مطلوب نانو لوله‌های مذکور برای ذخیره‌سازی هیدروژن است. بر اساس تحقیقات انجام‌شده نشان داده شده است که نانوتیوب‌های MoS_2 اصلاح شده با KOH بیشترین ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن را دارا می‌باشند. نانو تیوب‌های MoS_2 اصلاح شده با KOH در دمای ۲۵°C ظرفیت جذب ذخیره هیدروژن حدود ٪۱/۲ وزنی را دارا می‌باشند. تاکنون مکانیزم صریحی مربوط به رژیم جذب و دفع هیدروژن در این نانوتیوب‌ها شناخته نشده است و تحقیقات بعدی برای امکان سنجی کاربرد عملی در ذخیره‌سازی انرژی ادامه دارد[۱۱].

با این وجود انعطاف پذیری نانوتیوب‌های کربنی سبب شده است که آنها در عمل به‌عنوان یک انتخاب خوب برای ذخیره‌سازی هیدروژن مطرح باشند. منتها آنچه حایز اهمیت است اینکه، تحقیقات در زمینه افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی و کسب اطلاعات جامع در خصوص مکانیزم جذب از لحاظ تئوری و تجربی بایستی به صورت هرچه دقیق‌تر ادامه یابد.

کاتالیست‌های نانوساختار

از میان راههای مختلف کاهش آلاینده‌های محیط زیست به‌ویژه گازهای خروجی از دودکش‌های نیروگاهها نظیر ترکیبات NO_x و SO_x ، استفاده از کاتالیست‌ها به‌عنوان یک راهکار مناسب بسیار کارگشا می‌باشد.

از این‌رو با توجه به اهمیت نقش کاتالیست‌ها در افزایش راندمان نیروگاهی و کمک به کاهش آلودگی محیطی، کاربرد، انواع و نحوه استفاده از آنها نیز حائز اهمیت بسیاری می‌باشد.

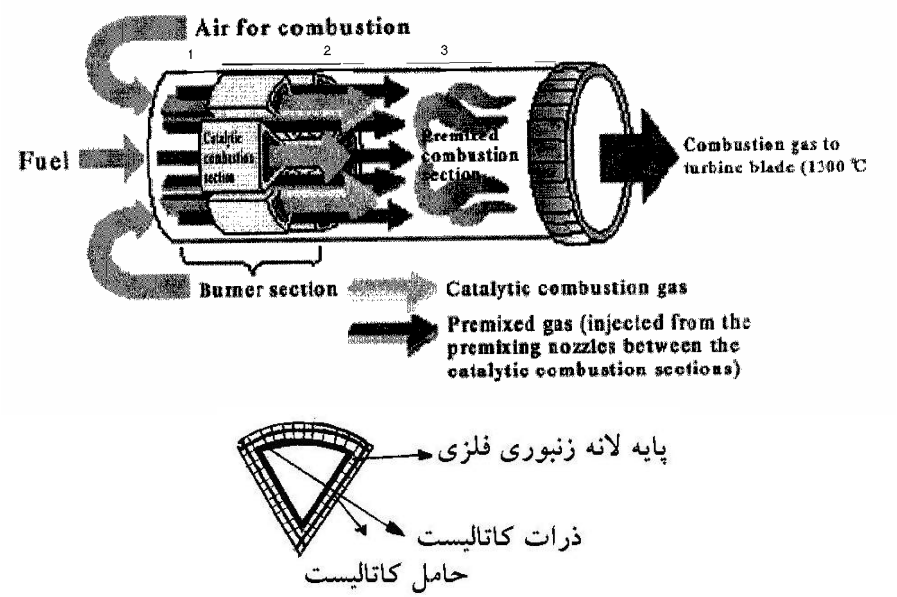
در این راستا از جمله زمینه‌های مورد توجه، بکارگیری مواد نانوساختار در کاتالیست‌های مورد استفاده در محفظه احتراق توربین‌های گازی در نیروگاهها می‌باشد.بر این اساس بواسطه ریزتر شدن ابعاد ذرات در ساختار حامل آنها، خواص کاتالیستی بهبود می‌یابد.

مهم‌ترین پارامتر تاثیرگذار بر بهبود خواص کاتالیستی، افزایش نسبت سطح به حجم با ریزترشدن ذرات و افزایش

www.SID.ir

Archive of SID

تعداد نقاط فعال از لحاظ کاتالیستی است که بالتبع بر افزایش میزان تماس گاز عبوری با ذرات کاتالیست تاثیر بسزایی دارد. این امر در نتیجه منجر به افزایش راندمان کاتالیزه کردن گاز از سوی کاتالیست می‌گردد. در شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب ساختار شماتیکی از یک محفظه احتراق کاتالیستی و سطح مقطع یکی از بخش‌های احتراق کاتالیستی در محفظه نشان داده شده‌اند.



شکل ۵- سطح مقطع یکی از بخش‌های احتراق کاتالیستی در محفظه احتراق

با توجه به شکل‌های فوق مشخص است که بخش احتراق کاتالیستی از ۳ قسمت پایه فلزی با ساختار لانه زنبوری، ذرات و حامل کاتالیست تشکیل شده است. عملکرد آن هم بدین صورت است که با عبور گاز از محفظه‌های لانه زنبوری پایه و برخورد با ذرات کاتالیست که به همراه حامل روی این پایه قرار دارد، تبدیل انجام می‌گیرد. حال با وجود ذرات نانوساختار، میزان فعالیت احتراق گازی مثل متان به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد[۱۲]. از دیگر مزایای استفاده از ذرات نانوساختار حامل کاتالیست، جلوگیری از رسوب کربن به‌صورت کک روی ذرات کاتالیست است. علت این مساله آن است که با افزایش نسبت سطح به حجم بواسطه کاهش ابعاد در حد نانومتر، توزیع ذرات ریز بهتر صورت گرفته و از تمرکز غلظت ذرات در سطح جلوگیری به‌عمل می‌آید.

از میان انواع مختلف کاتالیست‌های نانوساختار مورد استفاده برای احتراق گازهای آلاینده نیروگاهی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد که بسته به نوع کاربرد، از مواد نانوساختار مختلفی برای ساخت آنها استفاده شده است.

۱- کاتالیست‌های نانوساختار فلزات نجیب شامل پایه‌های: Au ،Rh ،Pt ،Pd

۲- کاتالیست‌های نانوساختار اکسید فلزی شامل تک اکسیدهای فلزی، اکسیدهای فلزی تقویت شده، پروسکایت‌ها، اسپینل‌ها

از این میان حامل‌های معمولی که برای کاتالیست‌های پالادیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان به مواردی چون آلومینا، سیلیکا، زیرکونیا، SiC، Si_3N_4 و حامل‌های سرامیکی-اکسیدفلزیّ؛ برای نوع پلاتینی به حامل‌هایی از جنس آلومینا، سوپر اسیدهای جامد، فیبرهای سیلیکایی، اکسیدهای فلزی، ترکیبات هگزاآلومینایی و زیرکونیا؛ برای نوع رادیمی(Rh) ، ZrO_2 و ZrO_2-SiO_2 و برای پایه طلا به TiO_2،CeO_2،Fe_2O_3،MnO_x، NiO و Co_3O_4 اشاره کرد.

در مورد کاتالیست‌های نانوساختار شامل تک اکسیدهای فلزی می‌توان به اکسیدهای فلزات انتقالی مثل کبالت، مس، نیکل، منگنز و کروم اشاره کرد که حامل‌هایی نظیر سیلیکا – آلومینا، آلومینات روی و $LaAl_2O_3$ برای آنها پیشنهاد شده

www.SID.ir

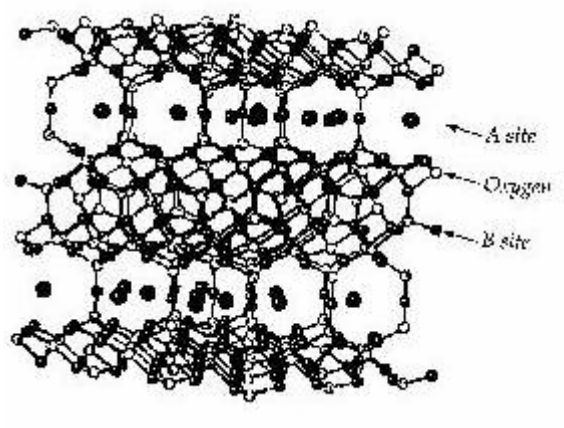
Archive of SID

است. البته میزان فعالیت اکسیدکنندگی اکسیدهای مختلف فلزی روی یک حامل ویژه می‌تواند متفاوت باشد.

حامل‌های متداول مورد استفاده برای کاتالیست‌های پروسکایتی می‌توانند Al_2O_3 یا $MgAl_2O_4$ باشند.

کاتالیست‌های پایه هگزا آلومیناتی به سبب خواص منحصر به فرد دما بالا، در توربین‌های گازی بیشترین کاربرد را به خود اختصاص داده‌اند.

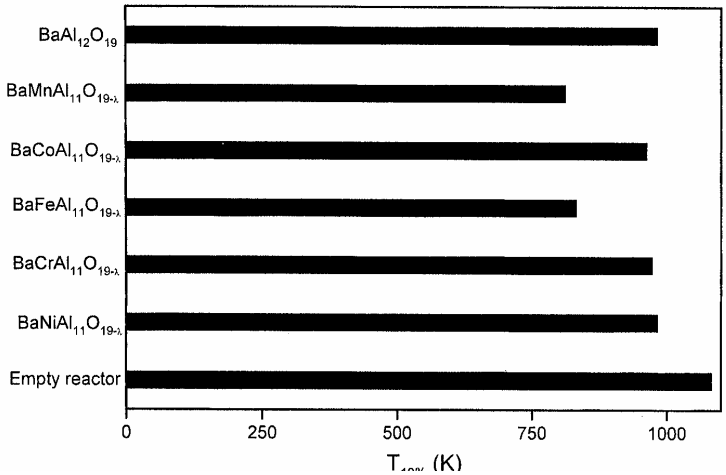
ترکیب این مواد به‌صورت $AB_xAl_{11-x}O_{19-x}$ نشان داده می‌شود که در آن، A یون قلیایی خاکی یا عناصر نایاب خاکی مثل La یا Ba هستند و B یک فلز انتقالی با شعاعی در حد شعاع یون Al است. ساختار هگزاآلومینات در شکل ۶ ارائه شده است.پایداری حرارتی بالای این ترکیبات به دلیل ساختار ویژه آنهاست.



شکل ۶- ساختار هگزاآلومینات

هگزا آلومینات‌های جایگزین نشده علیرغم داشتن پایداری حرارتی بالا، فعالیت کاتالیستی مناسبی در دمای بالا ندارند و از این رو برای بهبود خواص کاتالیستی، تقویت می شوند.

طبق نظر برخی از محققین، بین هگزا آلومینات های باریم جایگزین کاتیونی شده با ترکیب $BaMAl_{11}O_{19}(M=Cr,Mn,Fe,Co,Ni)$، بیشترین فعالیت را $BaMnAl_{11}O_{19}$ از خود نشان می دهد که علت این امر تغییر وضعیت Mn از Mn^{2+} به Mn^{3+} و بالعکس می‌باشد و این مساله توان کاتالیستی را بهبود می بخشد. در شکل ۷ فعالیت های احتراق متان برای کاتالیست‌های جایگزین شده BHA نشان داده شده است. کاتالیست های هگزا آلومیناتی جایگزین شده با Cu نیز فعالیت زیادی از خود نشان می دهند. و حتی در غلظت های برابر ، میزان احتراق متان در آنها ، بیشتر از کاتالیست های Mn دار هگزا آلومیناتی است. در جدول ۱ نیز مقایسه کاتالیست های هگزا آلومیناتی باریم نانو ساختار جایگزین شده با Mn و Cu ارائه شده است[۱۳].



شکل۷- فعالیت های احتراق متان برای کاتالیست های جایگزین شده BHA (هگزا آلومینات باریم) برحسب دمای لازم برای تجزیه و تبدیل ده درصد متان

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۱- مقایسه کاتالیست های هگزا آلومیناتی باریم نانو ساختار جایگزین شده با Mn و Cu

Activation treatment	S ($m^2\,g^{-1}$)[a]	R ($\mu mol\,min^{-1}\,m^{-2}$)	
		823 K	873 K
$BaMn_{0.97}Al_{11}O_x$	20	1.1	1.8
$BaCuAl_{13.3}O_x$	11	2.1	3.7
$BaMn_{1.9}Al_{10}O_x$	14	2.0	3.4
$BaCu_{2.1}Al_{11.9}O_x$	5	3.2	6.0

از مواد هگزا آلومیناتی نانو ساختار به عنوان حامل کاتالیست در دماهای میانی برای احتراق متان نیز استفاده می‌شود. به عنوان مثال در کاتالیست $Pd/Sr_{0.8}La_{0.2}Al_{12}O_{19}$ با بالا رفتن‌دمافعالیت کاتالیستی زیاد می‌شود. اما بالارفتن بیش از حد دما باعث رشد ذرات Pd و پایین آمدن فعالیت کاتالیستی آن می‌شود که‌باجایگزینیMn، این مشکل تاحدی‌برطرف می‌شود.

نتیجه‌گیری

۱- نانوتکنولوژی، تولید کار آمد مواد و دستگاهها با کنترل ماده در مقیاس نانو متر ($m^{-۷}$ ۱۰ - $^{-۹}$ ۱۰) می‌باشد. نقش نانوتکنولوژی در بخش انرژی اعم از بهبود در ذخیره‌سازی و همچنین انتقال انرژی به ویژه از نقطه نظر مواد مورد استفاده از اهمیت بسزایی برخوردار است. از جمله موارد کاربردی نانوتکنولوژی در این بخش می‌توان به سلول‌های خورشیدی فتوولتاییک، سیستم‌های ذخیره‌ساز انرژی با استفاده از نانوتیوب‌های کربنی، پیل‌های سوختی و کاتالیست‌های نانوساختار اشاره نمود.

۲- تولید الکتریسیته به روش فتوولتاییک متداول‌ترین فن‌آوری است که در آن نانوتکنولوژی و مواد نانوساختار نقش مهمی را ایفاء می‌نمایند. با توجه به کاندید بودن کریستالهای TiO_2 به عنوان نیمه هادی مورد استفاده در سل‌های خورشیدی، ریز بودن آنها (کمتر از ۲۰ nm)، باعث افزایش سطح موثرشان شده و به این دلیل ، میزان جذب نور خورشید حدود ۱۰۰ برابر ، بیشتر می شود و کارآیی سل‌ها افزایش چشمگیری پیدا می‌کند.

۳- یک پیل سوختی منبعی برای تولید انرژی بوده که قابلیت تولید انرژی الکتریکی را با میزان اتلاف بسیار کم دارا می‌باشد. از میان پیل‌های سوختی رایج، نوع اکسید جامد آن(SOFC)، بیشتر برای نیروگاههای تولید برق مطرح هستند. تاثیر مثبت استفاده از نانوتکنولوژی بر کارآیی اجزای مختلف پیل‌های سوختی SOFC از جمله الکترودها و الکترولیت و افزایش قابل توجه راندمان و عمر مفید پیل‌ها، بواسطه بهره گیری از مواد نانوساختار می‌باشد که نقش مهمی را در این زمینه ایفاء می‌نمایند.

به سبب بالا بودن نسبت سطح به حجم ذرات نانو، قابلیت ایجاد ساختارهای متخلخل، فراهم آوردن امکان کاهش ابعاد پیل‌ها، کاهش مقاومت سطحی الکترود/الکترولیت و کاهش دمای کاری پیل‌ها توجه زیادی به آنها معطوف شده است.

۴- با توجه به اهمیت نقش الکترودها و الکترولیت‌ها در پیل‌های سوختی، کاهش ابعاد ذرات الکترودها در حد نانومتر منجر به کاهش انرژی تشکیل نقص‌ها در ساختار سرامیکی الکترود مانند نقص جای خالی اکسیژن و در نتیجه افزایش احتمال حضور نقص‌ها می‌شود و بدین‌ترتیب هدایت الکترونی و خواص سطحی الکترودها بهبود می‌یابد. هم‌چنین استفاده از الکترولیت‌های نانوساختار مناسب می‌تواند کارآیی پیل‌های سوختی را به میزان قابل توجهی افزایش دهد.

۵- نانوتیوب‌های کربنی به دلیل دارا بودن هدایت الکتریکی و هدایت حرارتی بالا کاربردهای گسترده‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. نوع ساختار و خواص سطحی آنها، قابلیت استفاده از آنها را به‌عنوان جذب‌کننده، حسگر گاز و ذخیره‌ساز هیدروژن مطرح نموده است. برطبق تحقیقات انجام گرفته،

www.SID.ir

Archive of SID

نشان داده شده است که ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن و چگالش آن داخل حفرات نانوتیوب تک‌دیواره(SWNT) نسبت به چند دیواره (MWNT) بیشتر است.

۶- از میان راههای مختلف کاهش آلاینده‌های محیط زیست به‌ویژه گازهای خروجی از دودکش‌های نیروگاهها نظیر ترکیبات NO_x و SO_x ، استفاده از کاتالیست‌ها به‌عنوان یک راهکار مناسب بسیار کارگشا می‌باشد.

بکارگیری مواد نانوساختار در کاتالیست‌های مورد استفاده در محفظه احتراق توربین‌های گازی در نیروگاهها بسیار با اهمیت می‌باشد. بر این اساس بواسطه ریزتر شدن ابعاد ذرات در ساختار حامل آنها، خواص کاتالیستی بهبود می‌یابد.

از میان انواع مختلف کاتالیست‌های نانوساختار مورد استفاده برای احتراق گازهای آلاینده نیروگاهی می‌توان به کاتالیست‌های نانوساختار فلزات نجیب شامل پایه‌های: Pd، Pt، Rh، Au و کاتالیست‌های نانوساختار اکسید فلزی شامل تک اکسیدهای فلزی، اکسیدهای فلزی تقویت شده، پروسکایت‌ها، اسپینل‌ها اشاره کرد.

مراجع

1- M.Park, Nanotechnology Overview, Advanced Materials and Processes, May, 2002, P.148-157.
2- H.S.Nalwa, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Academic Press, 2002.
3- I.Malsch, Nanotechnology Helps Solve the World's Energy Problems, China-EU Forum on Nanosized Technology, Beijing, P.R China, Dec.2002, P.51-59.
4- Photovoltaic Research Database, www.ecn.nl./pv, European PV Research Database, 2002.
5- Technology Development of Dye Sensitized Solar Cells, www.ecn.nl, DPI Winterschool, Driebergen, 23-24Jan., 2003.
6- Van Der Berg, Nanoparticles Play with Electrons, www.delftoutlook.tudelft.nl.
7- Liu et.al., Fabrication of Nanostructured Electrodes for SOFC using a Combustion CVD Process, Electro Chemical Society Inc.,24th Meeting, 2003.
8- Zhu et al., Innovative Low Temprature SOFC and Advanced Materials, Journal of Power Sources, 118, 2003, P.47-53.
9-Sh.Yang, P.Sheng,Carbon Nanostructure, Physic & Chemistry of a Nanostructured Materials, Taylor & Francis Inc., 2000, P.79-157.
10- M.Rostam Abadi, S.Angihotri, M.j.Rood, Energy and Environmental Applications of Carbon Nanotubes, Proceeding of the First Conference on nanotechnology, Vol.1, 2002, P.317-328.
11- J. Chen, S. L. Li, Z. L. Tao, "Novel Hydrogen Storage Properties of MoS_2 Nanotubes", Journal of Alloys and Compounds, 356-357, 2003, P. 413-417.
12- Choudhary et.al., Catalysts for Combustion of Methane and Lower Alkanes, Applied Catalysis, 234, 2002, P. 1-23.
13- Ersson, Materials for High Temperature Catalytic Combustion, Ph.D Thesis, Dept. of Chemical Eng. and Tech., Stokholm, KTH, 2003.

www.SID.ir