

# الکترواکسیداسیون متانول بر روی بستر کربن - سرامیک اصلاح شده با نانوذرات فلزی پلاتین و آلیاژ پلاتین - کبالت

کاوه رحمانی<sup>۱\*</sup>، بیوک حبیبی<sup>۱</sup>، حبیب رزمی<sup>۱</sup>، فایق مولودی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، گروه شیمی، تبریز، ایران

<sup>۲</sup> دانشگاه علوم پزشکی قزوین، گروه بهداشت مواد غذایی و ایمنی مواد غذایی، قزوین، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۱/۲۱

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۱/۲۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۰۴

## چکیده:

در این کار پژوهشی، الکترواکسیداسیون متانول بر روی الکتروود کربن-سرامیک (CCE) پوشیده شده با نانوذرات پلاتین و نانوذرات آلیاژ پلاتین-کبالت، در محیط اسیدی مطالعه شده است. الکتروود CCE با استفاده از تکنیک سل-ژل تهیه شده است و سطح آن با نانوذرات پلاتین-کبالت به وسیله روش پتانسیواستاتیک تک مرحله‌ای اصلاح شده است. خواص الکتروود به دست آمده با استفاده از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، XRD و روش‌های شیمیایی بررسی شده، سپس الکتروود اصلاح شده مذکور به عنوان یک الکتروکاتالیست برای اکسیداسیون متانول در محلول اسیدی (اسید سولفوریک ۰/۱ مولار) مورد استفاده قرار گرفته است. تاثیر عوامل مختلف از جمله پتانسیل حد آندی، سرعت روبش پتانسیل، غلظت متانول و ... بر جریان آندی حاصل از اکسایش متانول و نیز پایداری دراز مدت کاتالیست مورد بررسی قرار گرفته است.

**واژگان کلیدی:** متانول، الکترواکسیداسیون، الکتروودهای اصلاح شده، الکتروود کربن-سرامیک، نانوذرات پلاتین و آلیاژ پلاتین.

## ۱- مقدمه:

فلزات واسطه از جمله پلاتین، نیکل، کبالت، و ... فعالیت‌های قابل توجهی برای اکسیداسیون متانول از خود نشان می‌دهد [۱]. با این حال، نتایج به دست آمده نشان داده‌اند که فلز پلاتین ممکن است به راحتی توسط منوکسید کربن (CO) در اکسیداسیون متانول مسموم شود و هزینه‌ی بالای آن، استفاده از آن را به عنوان الکتروکاتالیست در سلول‌های سوخت محدود می‌سازد [۲]. بنابراین، برای غلبه بر این مشکلات، سنتز و آماده سازی مواد جدید و ارزان قیمت پایه پلاتینی به عنوان آند در اکسیداسیون متانول، موضوع مورد علاقه خیلی از دانشمندان قرار گرفته است [۳-۶]. توسعه کاتالیست‌های آلیاژی دو فلزی پلاتین یکی از راه‌هایی است که باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری، جلوگیری از مشکلات مسمومیت و کاهش هزینه مواد آندی در سلول سوختی می‌شود [۷] و در حال حاضر کارهایی به منظور طراحی و سنتز الکتروکاتالیست‌های فلزی بر پایه پلاتین انجام شده است که نتیجه‌ی آن کاهش میزان مصرف پلاتین و بهبود عملکرد الکتروکاتالیستی آن می‌باشد [۸-۱۰]. کاتالیست‌های آلیاژی دوتایی با فلزات واسطه مختلف مانند آهن، کروم، کبالت و نیکل برای افزایش فعالیت کاتالیزوری و به

منظور کاهش هزینه استفاده شده است [۱۲-۱۱]. آلیاژ پلاتین-کبالت (Pt-Co) نسبت به پلاتین خالص (smooth Pt) دارای فعالیت بالایی در واکنش احیای الکتروکاتالیتیکی اکسیژن می‌باشد [۱۳] و همچنین مشخص شده است که آلیاژ Pt-Co دارای مقاومت بالایی در برابر مسمومیت ناشی از CO در مقایسه با کاتالیزور پلاتین خالص می‌باشد [۱۴]، بنابراین آلیاژهای Pt-Co در چندین پژوهش به عنوان یک الکتروکاتالیست برای اکسیداسیون متانول استفاده شده است [۱۵-۱۸]. آلیاژ Pt-Co با استفاده از روش‌های مختلف تهیه شده است. نتایج به دست آمده نشان داده است که الکتروکاتالیست‌های Pt-Co که با روش‌های غیرالکتروشیمیایی سنتز شده‌اند دارای برخی از مشکلات مانند سایت‌های غیر فعال که در دسترس برای واکنش پیل سوختی نیست، می‌باشند [۱۳]. به منظور غلبه بر این محدودیت‌ها، از روش‌های الکتروشیمیایی باید برای آماده سازی الکتروکاتالیست Pt-Co استفاده شود. روش الکتروشیمیایی نه تنها باعث افزایش کارایی الکتروکاتالیست می‌شود، بلکه روش آماده‌سازی را نیز ساده‌تر می‌کند [۱۹].

در این کار، نانوذرات آلیاژ Pt-Co با استفاده از یک روش الکتروشیمیایی ساده روی الکتروکاتالیست CCE ترسیب شده است تا کاتالیست کربن-سرامیک حاوی ذرات پلاتین-کبالت (Pt-Co/CCE) به منظور استفاده در پیل سوختی متانولی مستقیم تهیه شود. خواص الکتروشیمیایی و فعالیت الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست Pt-Co/CCE برای اکسیداسیون متانول بررسی شده است و از لحاظ کاتالیتیکی با الکترودهای Pt/CCE و پلاتین خالص مقایسه شده است.

## ۲- روش تجربی: ۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در انجام این پروژه عبارتند از:

متیل تری متوکسی سیلان از شرکت فلوکا، پودر گرافیت با خلوص بالا، متانول و اسید کلریدریک، اسید سولفوریک، هگزاکلروپلاتینیک اسید ( $H_2PtCl_6$ )، سولفات سدیم، کلرید کبالت ( $CoCl_2$ ). در تهیه کلیه محلول‌های آزمایشی از آب دو بار تقطیر شده در آزمایشگاه استفاده شده است.

## ۲-۲- وسایل و تجهیزات

آزمایش‌های الکتروشیمی صورت گرفته در این کار تحقیقاتی به وسیله دستگاه Autolab ساخت شرکت ECOchemie B.V هلند متصل به کامپیوتر از طریق حد واسط USB برای داده پردازی اطلاعات، انجام گرفته است. تمام آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه انجام گرفته و در موارد نیاز به کنترل دما از یک دستگاه ترموستات JULABO برای شبیهت دما در محدوده ۲۵ الی ۸۰ درجه سانتیگراد استفاده شده است. و برای توزین جامدات از ترازوی Shimadzo استفاده شده است. برای مطالعه سطح الکترودها و تهیه تصاویر SEM از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO-440i ساخت کارخانه آکسفورد

استفاده شده است. برای مطالعه ساختار سطحی الکترودها از دستگاه XRD مدل D8 Advance ساخت شرکت Bruker استفاده شده است.

### ۲-۳- تهیه الکتروده کربن - سرامیک (CCE)

الکتروده CCE با استفاده از تکنیک سل-ژل بوسیله روش توضیح داده شده در زیر ساخته شد:

ابتدا ۰/۶ میلی لیتر متیل تری متوکسی سیلان را با ۰/۹ میلی لیتر متانول به عنوان حلال مخلوط کرده سپس ۰/۶ میلی لیتر اسید کلریدریک ۰/۱ مولار را به عنوان کاتالیزور به آن اضافه کرده و مخلوط حدود ۲۵ دقیقه توسط یک همزن مغناطیسی کاملاً به هم زده شد. سپس ۰/۳ گرم از پودر گرافیت را به مخلوط اضافه نموده و مجدداً به مدت ۱۰ دقیقه کاملاً به هم زده شد تا یکنواخت گردد و در مرحله بعد خمیر در داخل قالب‌های پلاستیکی به قطر ۰/۴ میلی متر و طول ۱ سانتی متر قالب‌گیری شد، بعد از خشک شدن الکتروده (به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه)، الکتروده از قالب بیرون آورده و جهت برقراری اتصال الکتریکی به یک انتهای آن یک سیم مسی وصل شد و الکتروده با استفاده از نوار تفلون عایق‌بندی شد. آنگاه سطح الکتروده با استفاده از کاغذ سمباده شماره ۱۵۰۰ پولیش داده شده و با آب مقطر شستشو داده شده و مورد استفاده قرار داده شد.

### ۲-۴- تهیه الکترودهای اصلاح شده

#### ۲-۴-۱- تهیه الکتروده CCE اصلاح شده با ذرات پلاتین

ابتدا الکتروده CCE با آب مقطر شستشو داده می‌شود تا هرگونه آلودگی احتمالی از سطح الکتروده زدوده شود سپس بطریقه الکتروشیمیایی (پتانسیواستاتیک) و با اعمال پتانسیل ثابت (۰/۲-) ولت نسبت به SCE (الکتروده کالومل اشباع) با شناور کردن الکتروده در محلول ۱ میلی مولار هگزا کلروپلاتینیک اسید ترسیب پلاتین در سطح الکتروده انجام شده است. دلیل انتخاب پتانسیل ثابت (۰/۲-) ولت این است که پلاتین در این پتانسیل روی سطح الکتروده ترسیب می‌شود. در طول عمل الکترولیز، محلول با سرعت یکنواخت بهم زده می‌شود.

برای ارزیابی مقدار پلاتین نشانده شده در سطح الکتروده از مقدار بار عبوری در مرحله ترسیب الکتروشیمیایی استفاده شده است. با فرض ۱۰۰ درصد بودن بازده جریان عبوری برای فرآیند احیاء نمک پلاتین به پلاتین فلزی و چشم پوشی کردن از مواردی همانند احیای جزئی  $Pt^{+4}$ ، تحول هیدروژن و بار لایه دوگانه الکتریکی فرض شده است تنها واکنش صورت گرفته واکنش فارادایی زیر طبق واکنش (۱) می‌باشد:



می‌توان با اندازه گیری بار عبوری کل  $Q_{Pt}$ ، مقدار پلاتین ترسیبی  $W_{Pt}$ ، را از رابطه (۱) محاسبه نمود.

$$W = \frac{Q_{Pt} M}{zF} \quad (1)$$

در این رابطه  $M$  جرم اتمی پلاتین و  $Z$  تعداد الکترون های مبادله شده و  $F$  عدد فاراده است. با جاگذاری داده‌های مذکور و مقدار  $Q_{Pt}$  در رابطه فوق، مقدار پلاتین ترسیبی در سطح الکتروکربن-سرامیک محاسبه می‌شود.

### ۲-۴-۲- تهیه الکتروکربن-سرامیک اصلاح شده با آلیاژی از فلزات پلاتین-کبالت

ابتدا الکتروکربن-سرامیک را آب مقطر شستشو می‌دهیم تا هرگونه آلودگی احتمالی از سطح الکتروکربن زدوده شود. سپس به طریق الکتروشیمیایی (پتانسیوستاتیکی) و با اعمال پتانسیل ثابت (۳/۰-) ولت نسبت به SCE با شناور کردن الکتروکربن در محلول حاوی ۱ میلی مولار هگزاکلروپلاتینیک اسید و ۱ میلی مولار کلرید کبالت با نسبت پلاتین به کبالت ۲:۱ در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار (الکترولیت زمینه) عمل بارگذاری را انجام می‌دهیم. در پتانسیل ثابت (۳/۰-) ولت هم پلاتین و هم کبالت در سطح الکتروکربن ترسیب می‌شود.

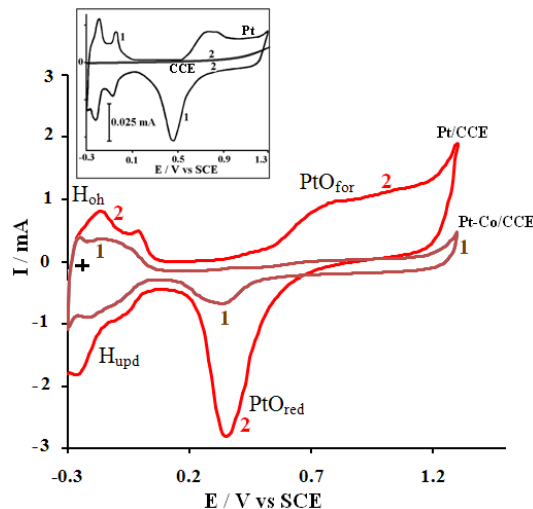
### ۳- نتایج و بحث:

#### ۳-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروکربن-سرامیک اصلاح شده با نانوذرات آلیاژی پلاتین-کبالت

برای ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی الکتروکربن Pt-Co/CCE و لتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای Pt/CCE، Pt-Co/CCE، پلاتین خالص (smooth Pt) و کربن-سرامیک برهنه (CCE) در سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در الکترولیت زمینه‌ای اسید سولفوریک ۰/۱ مولار ثبت شده است. شکل (۱) و لتاموگرام‌های الکترودهای Pt-Co/CCE (منحنی ۱)، Pt/CCE (منحنی ۲) را مشخص می‌کند. منحنی‌های ۱ و ۲ در تصویر ضمیمه به ترتیب مربوط به الکتروکربن پلاتین خالص و CCE برهنه می‌باشد. اگر چه پیک‌های نوعی پلاتین برای هیدروژن تحت پتانسیل ترسیب ( $H_{upd}$ )، اکسیداسیون هیدروژن ( $H_{red}$ )، تشکیل اکسیدهای پلاتین ( $PtO_{for}$ ) و احیای آن ( $PtO_{red}$ ) برای الکتروکربن Pt-Co/CCE در ولتاموگرام ظاهر شده‌اند، ولی در مقایسه با الکتروکربن پلاتین خالص و حتی نسبت به الکتروکربن Pt/CCE شدت بسیار پایین‌تری دارد (تصویر ضمیمه منحنی ۱ و ۲). از طرفی در مقایسه با الکتروکربن Pt/CCE پیک‌های جذب و واجذب هیدروژن کاهش یافته است. در حقیقت کاهش پیک‌های هیدروژن به طور خطی متناسب است با افزایش مقدار کبالت در Pt-Co/CCE که دلیل آن کاهش مقدار پلاتین می‌باشد. بنابراین توزیع اتم‌های کبالت ( $\theta_{Co}$ ) ترسیب شده با پلاتین روی CCE طبق معادله زیر به دست می‌آید [۲۰]:

$$\theta_{Co} = \frac{Q_{(Pt)H} - Q_{(Pt-Co)H}}{Q_{(Pt)H}} \quad (2)$$

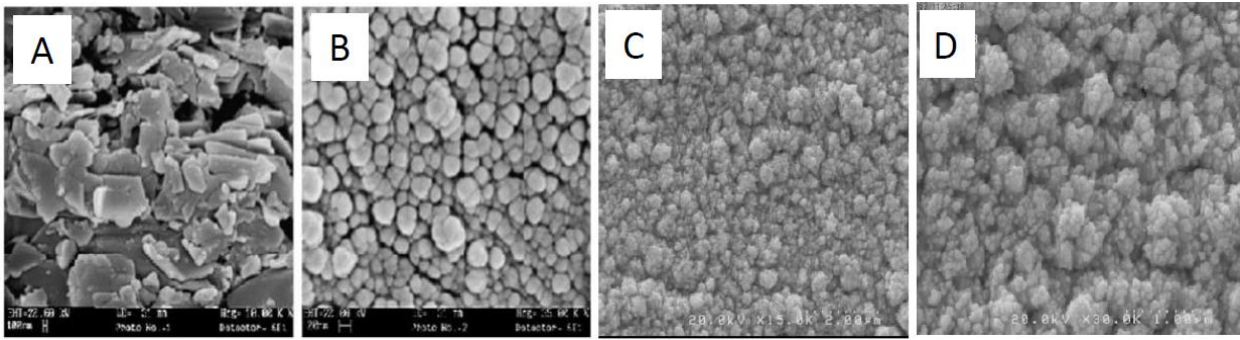
$Q_{(Pt-Co)H}$  مقدار بار الکتریکی الکتروُد Pt-Co/CCE به دست آمده از ولتاموگرام چرخه‌ای در ناحیه تحول هیدروژن بین پتانسیل‌های  $-0.3$  تا  $+0.1$  می‌باشد (شکل ۱ منحنی ۱).  $Q_{(Pt)H}$  بار الکتریکی محاسبه شده برای الکتروُد Pt/CCE در همان ناحیه از پتانسیل است (شکل ۱ منحنی ۲). در محاسبه نواحی زیر منحنی فرض کرده‌ایم که ظرفیت لایه دوگانه در کل محدوده پتانسیل ثابت است. تحت شرایط ترسیب [Pt-Co (2:1)] یک توزیع ثابت از کبالت (۰/۳۳) را به آسانی می‌توان به دست آورد. مساحت سطح بالا و تخلخل بالای مواد الکتروودی برای عملکرد بهتر برای استفاده در سلول سوختی متانول مستقیم مورد نیاز است. در الکتروکاتالیست‌های پایه پلاتین اندازه‌گیری جذب هیدروژن به طور گسترده‌ای در تعیین مساحت سطح فعال واقعی استفاده می‌شود [۲۱]. مساحت سطح فعال واقعی الکتروُد Pt-Co/CCE معادل تعداد سایت‌های پلاتین در دسترس برای جذب و واجذب هیدروژن می‌باشد. برای الکتروُد Pt-Co/CCE مقدار  $Q_{(Pt-Co)H}$  برابر  $0.958$  میلی کولن (mC) می‌باشد. با توجه به آن مقدار مساحت سطح واقعی ( $A_r$ ) را می‌توان از مقدار بار جذب هیدروژن طبق رابطه  $A_r = Q_{(Pt-Co)H} / Q_0$  (مقدار  $Q_0$  معمولاً  $210 \mu\text{C}/\text{real cm}^2$  در نظر گرفته می‌شود) محاسبه کرد که  $4/82$  سانتی متر مربع به دست آمده است. مقدار بار جذب هیدروژن برای پلاتین خالص حدود  $0.021$  میلی کولن است.



شکل ۱- ولتاموگرام چرخه‌ای الکترودهای Pt/CCE منحنی (۱) و Pt-Co/CCE منحنی (۲) در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. تصویر ضمیمه ولتاموگرام‌های پلاتین خالص (منحنی ۱) و کربن-سرامیک (منحنی ۲) را نشان می‌دهد.

این نتایج نشان می‌دهد که مساحت سطح واقعی الکتروُد Pt-Co/CCE حدود ۴۵ برابر پلاتین خالص می‌باشد. منحنی (۲) در تصویر ضمیمه شکل (۱) ولتاموگرام چرخه‌ای کربن-سرامیک خالص را در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار نشان می‌دهد. هیچ گونه پیک جذب و واجذب هیدروژن برای الکتروُد کربن-سرامیک برهنه مشاهده نمی‌شود.

برای مطالعه مورفولوژی سطح مورد نظر از تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM استفاده شده است. همان طوری که در شکل (۲، A) دیده می‌شود سطح الکتروکربن-سرامیک متراکم و فلس مانند بوده و دارای خلل و فرج بالایی می‌باشد. میانگین اندازه ذرات سوبسترای کربن-سرامیک در حدود  $0.2 \mu\text{m}$  میکرومتر می‌باشد. شکل (۲، C) نانو ذرات پلاتین-کبالت ترسیب شده روی سطح CCE را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات پلاتین-کبالت حدود  $20 \text{ nm}$  نانومتر تخمین زده می‌شود. کریستال‌های تشکیل شده در پلاتین-کبالت کوچک بوده و حالت خوشه‌ای مانند داشته است، ولی در الکتروکربن اصلاح شده با پلاتین (شکل ۲، B)، کریستال‌های تشکیل شده کروی مانند بوده و از لحاظ اندازه بزرگتر می‌باشد. این عامل باعث می‌گردد که مساحت واقعی نانوذرات پخش شده بر سطح الکتروکربن در آلیاژ پلاتین-کبالت بیشتر شود.



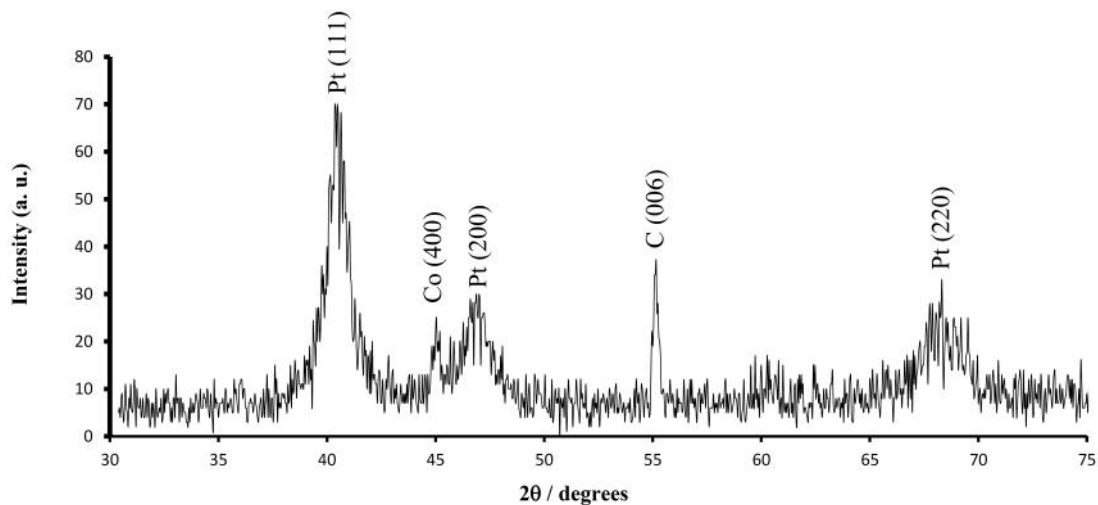
شکل ۲. تصویر SEM از سطح الکتروکربن-سرامیک (A)، الکتروکربن-سرامیک پوشیده شده با پلاتین (B)، الکتروکربن-سرامیک پوشیده با نانوذرات پلاتین-کبالت (C) و تصویر بزرگنمایی شده نانوذرات پلاتین-کبالت (D).

همچنین می‌توان جهت مطالعه ساختار کریستالی و اندازه ذرات پلاتین-کبالت ترسیبی در سطح الکتروکربن-سرامیک از طیف بینی اشعه X استفاده کرد. طیف XRD ذرات پلاتین-کبالت ترسیب شده در سطح الکتروکربن-سرامیک در شکل (۳) نشان داده شده است. برای مقایسه طیف XRD نانوذرات پلاتین تنها نیز آورده شده است. طیف XRD به وضوح نشان می‌دهد که پیک‌های اصلی ساختار مکعبی با مراکز وجوه پر (fcc) شامل Pt-Pt(111)، Pt(200) و Pt(220) برای پلاتین-کبالت اندکی به سمت مقادیر بزرگتر  $2\theta$  جابه‌جا شده‌اند. جابه‌جایی به سمت مقادیر بزرگتر  $2\theta$  در کاتالیست پلاتین-کبالت ناشی از تشکیل آلیاژ بین پلاتین و کبالت می‌باشد که باعث کاهش پارامتر شبکه‌ای یا به عبارتی باعث انقباض شبکه پلاتین در کاتالیست پلاتین-کبالت می‌شود که نشان دهنده‌ی مشارکت کبالت در ساختار fcc پلاتین می‌باشد [۲۵-۲۲]. برای کبالت هیچ‌گونه پیک مشخصه‌ای مربوط به اکسیدهای کبالت یا کبالت فلزی جز پیک ضعیف ظاهر شده در زاویه  $45^\circ$  درجه با مقادیر فاصله بین صفحه‌ای (d)  $210.1 \text{ \AA}$  انگستروم که مربوط به کبالت با آرایش کریستالی (۴۰۰) می‌باشد دیده نمی‌شود [۲۴]. ولی حضور کبالت را در مقادیر بسیار ناچیز یا به صورت شکل‌های نامنظم نمی‌توان نادیده گرفت [۲۵]. پیک ظاهر شده در زاویه  $55^\circ$  درجه مربوط به کربن با ساختار (006) می‌باشد. از پیک مربوط به Pt(111) و با استفاده از معادله‌ی دبای-شرر که در زیر

آورده شده است (معادله ۳) برای محاسبه اندازه ذرات پلاتین ترسیب شده استفاده شده است [۲۶] که اندازه‌ی محاسبه شده ۲۲ نانومتر می‌باشد که با نتایج حاصل از SEM (۲۰ نانومتر) مطابقت دارد.

$$d_{\text{xrd}} = 0.9\lambda / (\beta_{2\theta} \cdot \cos \theta_{\text{max}}) \quad (3)$$

که در آن  $d_{\text{xrd}}$  میانگین سایز ذرات پلاتین برحسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج اشعه  $x$ ،  $\theta$  زاویه‌ی ماکزیمم پیک،  $\beta_{2\theta}$  پهنای پیک در نصف ارتفاع می‌باشد.



شکل ۳- طیف XRD الکتروود Pt-Co/CCE.

### ۳-۲- خواص الکتروکاتالیتیکی الکتروود Pt-Co/CCE در اکسیداسیون متانول

ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود CCE/Pt-Co، CCE/Pt در شکل (۴) نشان داده شده است. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با روبش پتانسیل در محدوده (۰/۳-) الی (۱/۷) ولت در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه نسبت به الکتروود شاهد (SCE) ثبت شده است. از مقایسه‌ی منحنی ولتامتری چرخه‌ای ثبت شده برای دو کاتالیست می‌توان مشاهده کرد که در روبش رفت برای دو الکتروکاتالیست هیچ‌گونه پیک جذب و واجذب هیدروژنی در فاصله پتانسیل (۰-۰/۳ ولت) مشاهده نمی‌شود که علت آن حضور متانول است و بر این مطلب دلالت دارد که متانول در آن ناحیه از پتانسیل مقدم بر هیدروژن روی سطح کاتالیست جذب می‌شود. بعد از این ناحیه یک پیک آندی اصلی ( $A_1$ ) در ۰/۸ ولت و یک پیک آندی کوچک ( $A_2$ ) در حدود ۱/۱ ولت دیده می‌شود. در روبش برگشت یک پیک کاتدی کوچک ( $C_1$ ) در ۰/۴ ولت و یک پیک آندی ( $A_3$ ) تیز در حدود ۰/۳ ولت دیده می‌شود [۵]. از مقایسه دو ولتاموگرام پیداست که دو الکتروود خصوصیات یکسانی نشان می‌دهند به جز اینکه پیک جریان در روبش رفت ( $A_1$ ) روی الکتروکاتالیست Pt-Co/CCE (۷/۳۲ میلی آمپر) بسیار بزرگ‌تر از پیک جریان روی الکتروکاتالیست Pt/CCE (۴/۱۲ میلی آمپر) می‌باشد. پتانسیل آستانه برای اکسیداسیون متانول و پیک جریان آندی که یک شاخص برای تعیین فعالیت کاتالیتیکی می‌باشد، روی Pt-Co/CCE نسبت به Pt/CCE به سمت مقادیر

منفی پتانسیل جابه‌جا شده است. یک تفاوت اساسی دیگر در ولتامتری چرخه‌ای دو کاتالیست نسبت جریان آندی در روبش رفت ( $I_f$ ) به جریان آندی در روبش برگشت ( $I_b$ ) می‌باشد. ( $I_{A1}/I_{A3}$ ) برای Pt-Co/CCE در اکسیداسیون متانول ۳/۸ می‌باشد که ۱/۴ برابر بزرگتر از Pt/CCE (۲/۷) می‌باشد. این مقدار بالا برای Pt-Co/CCE نشان دهنده‌ی این است که اغلب حدواسط‌های کربنی که در روبش رفت تولید می‌شوند به  $CO_2$  اکسید می‌شوند، بنابراین حضور کبالت منجر به مسمومیت کمتر پلاتین طی واکنش اکسیداسیون متانول می‌شود [۲۷]. این افزایش فعالیت برای کاتالیست Pt-Co/CCE ممکن از این حقیقت ناشی شود که آلیاژ شدن کبالت با پلاتین موجب کاهش انرژی الکترونی پیوند که منجر به سهولت گسستگی پیوند C-H در پتانسیل‌های پایین‌تر می‌شود. علاوه بر این اکسیداسیون  $CO_{ads}$  (منوکسید کربن جذب سطحی شده) در حضور اتم‌های کبالت آسان‌تر می‌شود [۲۸]. معمولاً، پیک‌های آندی اکسیداسیون در روبش رفت روی الکتروکاتالیست پلاتین خالص و الکترودهای پایه پلاتینی را به اکسیداسیون متانول و تشکیل حدواسط‌های پلاتین که ترکیبات کربنی همانند CO و  $CO_2$  روی آن جذب سطحی شده است نسبت می‌دهند. این حدواسط‌های جذب سطحی شده از فعالیت کاتالیست می‌کاهند. واکنش‌های صورت گرفته به قرار زیر می‌باشد:



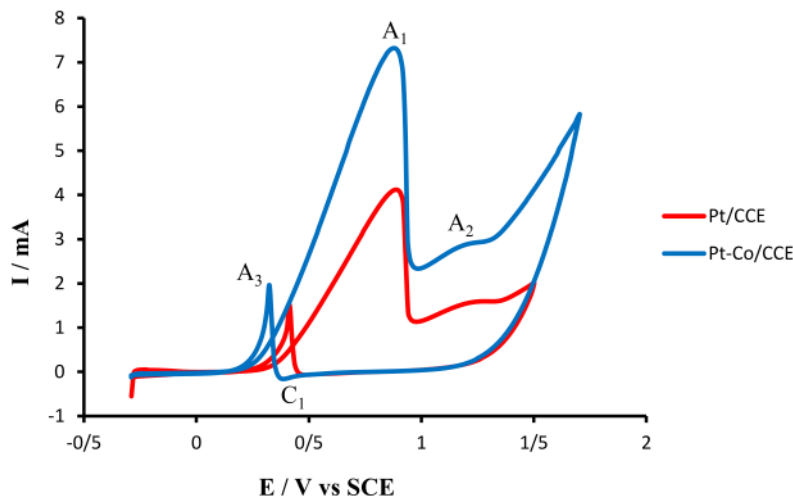
و همچنین اکسیداسیون ترکیبات کربنی جذب سطحی شده به  $CO_2$  طی واکنش زیر در روبش معکوس انجام می‌شود:



بنابراین، نسبت جریان آندی در روبش رفت به جریان آندی در روبش برگشت، نسبت مقدار متانولی که به  $CO_2$  اکسید شده را به مقداری که به CO اکسید شده است را نشان می‌دهد. بنابراین نسبت  $I_{A1}/I_{A3}$  توصیف‌کننده‌ی ظرفیت کاتالیست نسبت به گونه‌های حدواسط انباشته شده می‌باشد. به عبارت دیگر این نسبت بیان‌کننده‌ی آن قسمت از سطح الکتروکاتالیست است که به بوسیله‌ی حدواسط‌های کربنی مسموم نشده است. بنابراین بر اساس سه پارامتر کلیدی (جریان پیک آندی در روبش رفت، پتانسیل آستانه و نسبت  $I_{A1}/I_{A3}$ )، نانوذرات پلاتین-کبالت اصلاح شده روی کربن-سرامیک نسبت به نانوذرات پلاتین اصلاح شده روی کربن-سرامیک فعالیت کاتالیتیکی چشمگیری را در برابر اکسیداسیون متانول از خود نشان داده است [۲۹]. علاوه بر این نتایج و نتایج حاصل مشابه موجود در مقالات علمی با استفاده از دو تئوری، اثر دوعاملی و اثر لیگاند ذرات الکتروکاتالیست آلیاژها قابل توجیه است. اکثر الکتروشیمیدان‌ها که الکترواکسیداسیون متانول را روی الکترودهای مرکب پایه‌ی پلاتین مطالعه می‌کنند، بر این باورند که گونه اصلی مسموم‌کننده‌ی ذرات پلاتین در سطح این الکترودها منوکسید کربن است. با توجه به تئوری دو عاملی، گونه‌های مسموم‌کننده‌ی  $CO_{ads}$  روی سطح Pt جذب شده، در حالیکه گروه‌های



عاملی OH روی اتم‌های کبالت به دلیل داشتن تمایل بالا به ترکیبات حاوی اکسیژن جذب می‌شوند و Co-OH را تشکیل می‌دهند. این گونه‌های هیدروکسیدی CO<sub>ads</sub> روی سطح پلاتین را اکسید کرده که حاصل آن سطح تمیز پلاتین برای ادامه‌ی بیشتر واکنش اکسیداسیون متانول می‌باشد که در واکنش‌های زیر قابل توضیح است [۳۰].



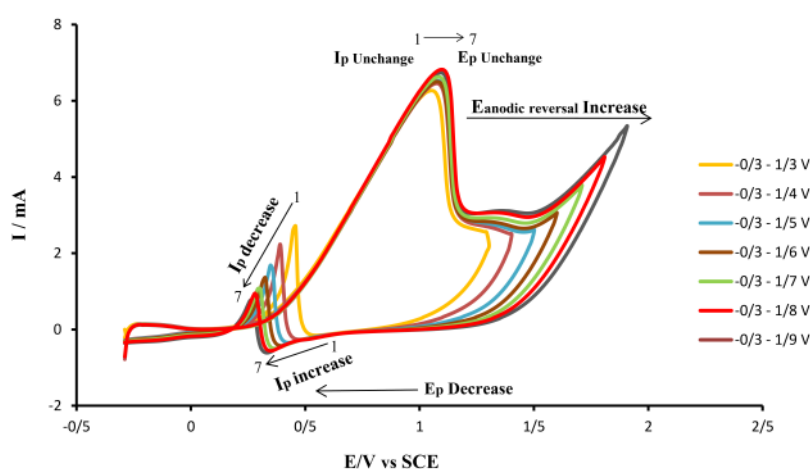
شکل ۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای CCE/Pt-Co و CCE/Pt در محلول سولفوریک اسید ۰/۱ مولار و متانول ۰/۵ مولار با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.

### ۳-۳- پارامترهای موثر در الکترواکسیداسیون متانول

#### ۳-۳-۱- تاثیر پتانسیل حد آندی

تأثیر پتانسیل حد آندی روی الکترواکسیداسیون متانول مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام‌های حاصل در شرایطی که پتانسیل انتهایی در محدوده ۱/۳ الی ۱/۹ ولت در تغییر بوده رسم گردیده است شکل (۵). با افزایش پتانسیل حد آندی، جریان آندی حاصل از اکسیداسیون متانول و همچنین پتانسیل دماغه آن در روبش مثبت پتانسیل تقریباً ثابت می‌ماند. در حالی که با افزایش آن جریان پیک برگشتی کاهش می‌یابد، در نتیجه نسبت جریان پیک آندی در روبش رفت به جریان پیک آندی در روبش برگشت ( $I_{A1}/I_{A3}$ ) افزایش می‌یابد. در حقیقت با افزایش پتانسیل حد آندی تبدیل اتم‌های پلاتین به اکسید پلاتین بیشتر شده و باعث تسریع هیدروژن‌زدایی از مولکول آب و کاهش CO<sub>ads</sub> و به تبع آن کاهش جریان پیک آندی برگشت ( $I_{A3}$ ) می‌شود. این پدیده دوباره نشان می‌دهد که افزایش نسبت  $I_{A1}/I_{A3}$  نشانه افزایش فعالیت کاتالیتیکی در برابر اکسیداسیون حدواسط مسموم کننده‌ی CO<sub>ads</sub> به واسطه‌ی حضور فلز کبالت می‌باشد. به عبارت دیگر با افزایش پتانسیل انتهایی، تبدیل فلز به اکسید فلز شدت یافته و در نتیجه یک افزایش در جریان پیک احیای اکسید پلاتین به پلاتین رخ

می‌دهد. در عین حال با افزایش پتانسیل حد نهایی، پتانسیل دماغه پیک برگشتی به سمت پتانسیل‌های کم مثبت انتقال می‌یابد. به عبارتی با کاهش پتانسیل حد آندی پتانسیل دماغه پیک برگشتی به سوی پتانسیل‌های مثبت‌تر میل می‌کند. انتقال به سمت پتانسیل مثبت در اثر کاهش پتانسیل حد را ممکن است به عدم حذف کامل منواکسیدکربن جذب شده در سطح الکتروود به دلیل عدم اکسیداسیون آن در پتانسیل‌های کم مثبت‌تر و در نتیجه ایجاد محدودیت سینتیکی در اکسیداسیون متانول در روبش کاتدی نسبت داد. این امر خود می‌تواند نشانه‌ای از اکسیداسیون متانول در روبش وارون روی اتم‌های پلاتین تمیز و فعال حاصل از احیاء اکسیدهای سطحی پلاتین باشد [۳۱، ۳۲].

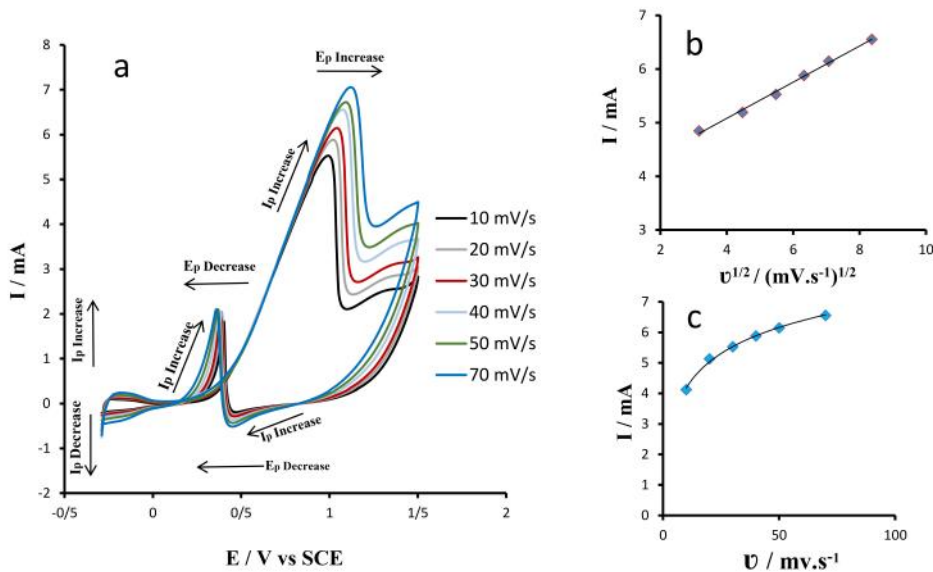


شکل ۵- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اکسایش متانول در الکتروود CCE/Pt-Co در اسید سولفوریک ۰/۱ مولار و متانول ۰/۵ مولار در پتانسیل‌های حد نهایی متفاوت، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.

### ۳-۲-۳- تأثیر سرعت روبش پتانسیل

برای بررسی خواص انتقالی متانول روی کاتالیست Pt-Co/CCE، اثر سرعت روبش پتانسیل در اکسیداسیون متانول بررسی شده است (شکل ۶). همان‌گونه که در این شکل‌ها دیده می‌شود با افزایش سرعت روبش پتانسیل (از ۱۰ میلی ولت بر ثانیه تا ۷۰ میلی ولت بر ثانیه) جریان پیک آندی اکسایش متانول در روبش رفت افزایش می‌یابد. با افزایش سرعت روبش پتانسیل همان‌گونه که در فرآیندهای انتقال بار برگشت‌ناپذیر دیده می‌شود پتانسیل دماغه‌ی آندی به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابجا می‌شود که نشانگر یک محدودیت سینتیکی در اکسایش متانول با افزایش سرعت روبش پتانسیل می‌باشد. در سرعت روبش پتانسیل پایین گونه‌های مسموم کننده فرصت کافی برای مسموم کردن سایت‌های فعال نانوذرات دارند، بنابراین جریان پیک آندی برگشتی کم است و در سرعت‌های روبش بالاتر اکسیداسیون ذرات پلاتین به اکسیدهای پلاتین تشدید می‌شود بنابراین سطح بیشتری از پلاتین تمیز برای اکسیداسیون متانول مهیا می‌شود و در نتیجه در روبش معکوس به دلیل زیاد بودن

سایت‌های فعال پلاتین جریان افزایش می‌یابد [۳۲]. قسمت b در شکل (۶)، نقاط جریان پیک آندی را برحسب ریشه‌ی دوم سرعت روبش ( $v^{1/2}$ ) نشان می‌دهد که یک رابطه‌ی کاملاً خطی برقرار است که بر انتشاری بودن فرآیند واکنش اکسیداسیون متانول دلالت دارد. قسمت c در شکل (۶)، جریان‌های پیک آندی را برحسب سرعت اسکن نشان می‌دهد که رابطه غیر خطی برقرار است که دلیلی دیگر بر انتشاری بودن فرایند واکنش اکسیداسیون متانول می‌باشد.



شکل ۶- a) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اکسایش متانول در سطح الکترود Pt-Co/CCE در اسید سولفوریک ۰/۱ مولار در سرعت‌های روبش پتانسیل متفاوت (از ۱۰ میلی ولت بر ثانیه تا ۱۲۰ میلی ولت بر ثانیه)، b) نمودار جریان نقاط پیک آندی بر حسب ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل، c) نمودار جریان نقاط پیک آندی بر حسب سرعت روبش پتانسیل.

### ۳-۳-۳- تاثیر غلظت متانول

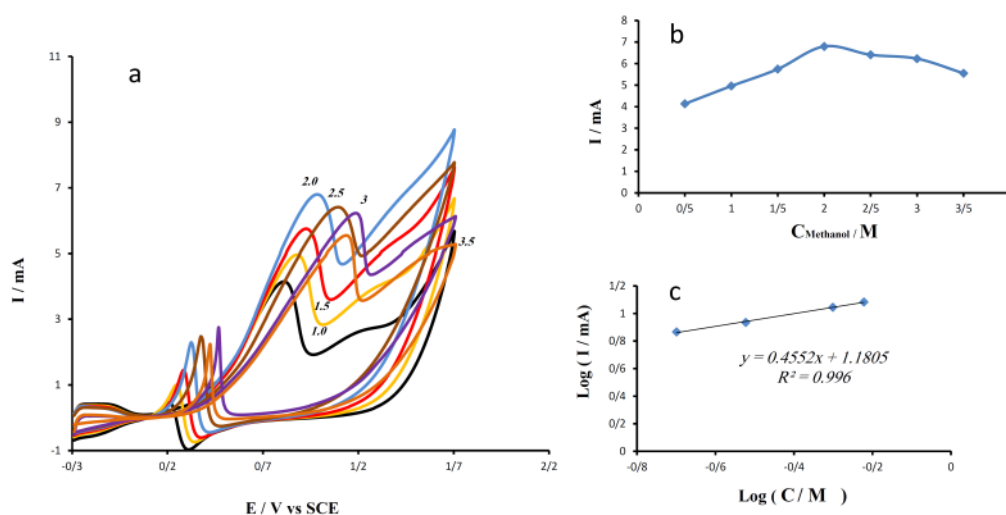
به منظور به دست آوردن بعضی از پارامترهای سنتیکی در اکسیداسیون متانول، یک سری آزمایشات به منظور مطالعه‌ی اثر غلظت متانول انجام شده است. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اکسیداسیون متانول در حضور غلظت‌های مختلف از متانول (۳/۵-۰/۵ مولار) روی الکترود پلاتین-کبالت در شکل (۷) نشان داده است. قسمت b در شکل (۷) وابستگی پیک جریان آندی برحسب غلظت متانول را نشان می‌دهد. به وضوح دیده می‌شود که جریان پیک آندی اکسیداسیون متانول با افزایش غلظت متانول تا غلظت ۲ مولار افزایش می‌یابد. بنابراین غلظت بهینه‌ی متانول ۲ مولار می‌باشد. سپس جریان آندی با افزایش غلظت متانول تقریباً ثابت می‌ماند و با افزایش بیشتر غلظت متانول جریان کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان به اشباع شدن سایت‌های فعال الکتروکاتالیست نسبت داد. قسمت c در شکل (۷) نمودار لگاریتم نقاط پیک جریان بر حسب لگاریتم غلظت متانول را

نشان می‌دهد که یک رابطه خطی بین آنها برقرار است که انتشاری بودن فرآیند واکنش را نشان می‌دهد. از روی شیب خط به دست آمده، مرتبه‌ی واکنش (n) طبق معادله‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\text{rate} \propto I = k C^n$$

$$\log I = \log k + n \log C$$

که I جریان پیک آندی، k ثابت سرعت واکنش، C غلظت متانول و n مرتبه‌ی واکنش می‌باشد. از شیب خط به دست آمده مقدار ۰/۴۶ برای مرتبه واکنش (n) به دست می‌آید، که با مقدار ۰/۵ که توسط تریپکوویچ و همکارانش [۳۳] به دست آمده است همخوانی دارد.

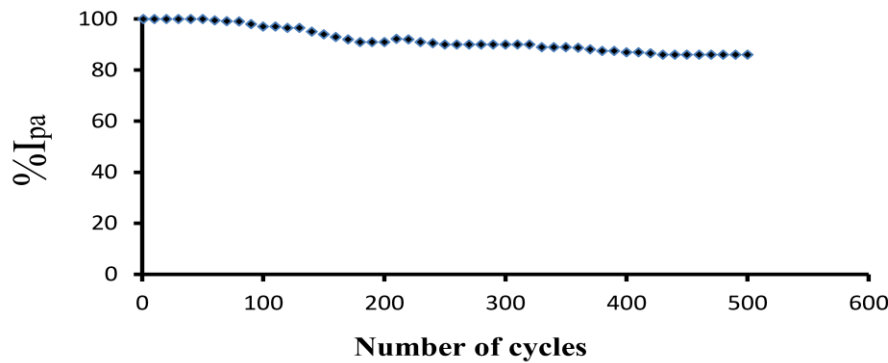


شکل ۷- (a) ولتامتری‌های چرخه‌ای اکسیداسیون متانول روی Pt-Co/CCE در محلول ۰/۱ سولفوریک اسید در غلظت‌های مختلف متانول در سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، (b) نمودار جریان نقاط پیک آندی بر حسب غلظت متانول، (c) نمودار لگاریتم جریان پیک آندی بر حسب لگاریتم غلظت متانول.

### ۳-۳-۴- بررسی پایداری الکتروود کربن-سرامیک اصلاح شده با آلیاژ پلاتین-کبالت

به منظور مطالعه پایداری الکتروود Pt-Co/CCE اثر تعداد چرخه‌های پتانسیل روبش شده Pt-Co/CCE در محیط اسید سولفوریک ۰/۱ مولار و ۰/۵ مولار متانول مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد در اثر روبش پتانسیل با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت جریان پیک آندی با افزایش تعداد چرخه‌های پتانسیل تقریباً ثابت می‌ماند. جریان آندی حاصل از اکسیداسیون متانول بعد از چرخه شصتم کاهش می‌یابد. نتایج بعد از ۵۰۰ چرخه متوالی نشان می‌دهد که این الکتروود تنها کمتر از ۱۰٪ کاهش در جریان را داشته است، طوری که در چرخه پانصدم جریان آندی تقریباً در حدود ۹۱٪ جریان پیک آندی چرخه اول

می‌باشد شکل (۸). برای حفظ پایداری دراز مدت، الکتروود اصلاح شده زمانی که استفاده نمی‌شد در آب مقطر و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری می‌شد.



شکل ۸- نمودار تغییرات جریان پیک آندی چرخه‌های مختلف نسبت به چرخه اول.

#### ۴- نتیجه‌گیری:

نتایج حاصل از کارهای انجام یافته در این تحقیق را می‌توان در ۳ بند به شرح زیر ارائه نمود.

۱- می‌توان با ترسیب ذرات پلاتین-کبالت در سطح الکتروود کربن-سرامیک (بستر مقاوم و ارزان قیمت) به یک الکتروود اصلاح شده با کارایی بالا دست یافت و از خواص الکتروکاتالیتیکی آن در اکسایش متانول بهره گرفت.

۲- از میان روش‌های متفاوت بارگذاری ذرات پلاتین-کبالت، در سطح الکتروود کربن-سرامیک روش پتانسیواستاتیک تک مرحله‌ای روشی مطلوب می‌باشد.

۴- بارگذاری آلیاژ پلاتین-کبالت به جای پلاتین تنها در سطح الکتروود کربن-سرامیک موجب افزایش چشم‌گیر فعالیت الکتروکاتالیتیکی الکتروود در قبال اکسیداسیون متانول می‌شود.

#### ۵- مراجع:

- [1] علی اکبر دهنو خلجی، زهرا دهنوی، دانشگاه گلستان، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۱، (۱۳۹۳) ص ۳۹.
- [2] Y. J. Gu, and W. T. Wong, *Langmuir*, **22** (2006) 11447.
- [3] S. Basri, S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, and Z. Yaakub, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 7957.
- [4] C. H. Wang, H. Y. Dub, Y.T. Tsai, C. P. Chen, C. J. Huang, L. C. Chen, K. H. Chen, and H. C. Shih, *J. Power Sources*, **171** (2007) 55.
- [5] M. H. Pournaghi-Azar, and B. Habibi, *J. Electroanal. Chem*, **580** (2005) 23.
- [6] B. Habibi, and M. H. Pournaghi-Azar, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25** (2010) 9318.
- [7] B. Habibi and E. Dadashpour, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013) 5425.
- [8] Q. Jiang, L. Jiang, H. Hou, J. Qi, S. Wang, and G. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 19714.

- [9] R. Ahmadi, M. K. Amini, and J. C. Bennett, *J. Catal*, **292** (2012) 81.
- [10] J. Zhang, J. Ma, Y. Wan, J. Jiang, and X. S. Zhao, *Mater. Chem. Phys*, **132** (2012) 244.
- [11] C. T. Hsieh, and J. Y. Lin, *J. Power Sources*, **188** (2009) 347.
- [12] L. Xiong, A. M. Kannan, and A. Manthiram, *Electrochem. Commun*, **4** (2002) 898.
- [13] S. Wooa, I. Kimb, J. K. Leec, S. Bonga, J. Lee, and H. Kim, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 3036.
- [14] E. Antolini, J. R. C. Salgado, and E. R. Gonzalez, *Appl. Catal. B: Environ*, **63** (2006) 137.
- [15] J. H. Zeng, and J. Y. Lee, *J. Power Sources*, **140** (2005) 268.
- [16] J. Qiana, W. Weia, X. Huang, Y. Tao, K. Chen, and X. Tang, *J. Power Sources*, **210** (2012) 345.
- [17] C. T. Hsieh, J. L. Wei, J. Y. Lin, and B. H. Yang, *Diam. Related Mater*, **20** (2011) 1065.
- [18] H. Zhao, J. Yang, L. Li, H. Li, J. Wang, and Y. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 3908.
- [19] H. Kim, N. P. Subramanian, and B. N. Popov, *J. Power Sources*, **138** (2004) 14.
- [20] E. Lamy-Pitara, and J. Barvier, *Appl. Catal. A*, **149** (1997) 49.
- [21] D. Chen, Q. Tao, L. W. Liao, S. X. Liu, Y. X. Chen, and S. Ye, *Electrocatal*, **2** (2011) 207.
- [22] T. Lopes, E. Antolini, F. Colmati, E. R. Gonzalez, *J. Power Sources*, **164** (2007) 111.
- [23] M. Neergat, A. K. Shukla, and K. S. Gandhi, *J. Appl Electrochem*, **31** (2001) 373.
- [24] N. Travitsky, T. Ripenbein, D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, L. Burshtein, and E. Peled, *J Power Sources*, **161** (2006) 782.
- [25] X. Zhang, and K. Y. Chan, *J. Mater Chem*, **12** (2002) 1203.
- [26] B. D. Cullity, San Francisco: Addison-Wesley, (1978).
- [27] E. Antolini, J. R. C. Salgado, and E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem*, **580** (2005) 145.
- [28] E. Antolini, J. R. C. Salgado, and E. R. Gonzalez, *Appl. Catal. B: Environ*, **63** (2006) 137.
- [29] H. Razmi, Es. Habibi, and H. Heidari, *Electrochim Acta*, **53** (2008) 8178.
- [30] Z. B. Wang, G. P. Yin, J. Zhang, Y. C. Sun, and P. F. Shi, *J. Power Sources* **160** (2006) 37.
- [31] E. Ticanelli, J. G. Beery, M. T. Paffet, and S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem*, **258** (1989) 61.
- [32] G. A. Nozad, M. Ghannadi, S. Sedaghat, K. M Taghi, and M. Yari, *J. Electroanal, chem*, **18** (2006) 911.
- [33] A. V. Tripkovi, C. Popovi, J. D. Mom, *J. Electroanal. Chem*, **448** (1998) 173.