

طراحی و مشخصه‌یابی الکتروگرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل - فسفر برای استفاده در پیل‌های سوختی متانولی

قدسیه السادات فردوسی^{۱*} و سید ابولفضل سید سجادی^۲

۱- دانشجوی دکترای شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- استاد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۲، بازنگری: آذر ۱۳۹۲، پذیرش: اسفند ۱۳۹۲

چکیده: در این پروژه اکسایش الکتروکاتالیستی متانول بر روی الکتروگرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل - فسفر در محیط ۱ مولار سدیم هیدروکسید مطالعه شد. برای این منظور از روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. تهیه الکتروگرافیت دوپه شده به روش بدون الکتروگرافیت (آبکاری فاقد منبع جریان خارجی) انجام شد. تصویر SEM و الگوی XRD نشان دهنده ایجاد پوششی از نیکل و فسفر با ساختار نانو است. فسفر موجود در پوشش باعث افزایش مقاومت الکتروگرافیت در برابر خوردگی و افزایش سختی آن می‌شود. نانوذرات نیکل - فسفر ایجاد شده روی سطح گرافیت اکسایش متانول را در محیط بازی به وسیله‌ی گونه‌ی $(NiOOH)Ni^{3+}$ که در طی فرایند اکسایش تولید می‌شود، کاتالیز می‌کند. اثر غلظت متانول بر جریان پیک اکسایش متانول مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که با افزایش غلظت متانول چگالی جریان پیک اکسایش نیز به صورت خطی افزایش می‌یابد. وابستگی چگالی جریان اکسایش متانول به سرعت روبش پتانسیل و جذر سرعت روبش پتانسیل نیز مورد بررسی قرار گرفت.

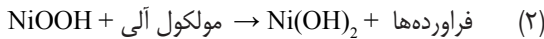
واژه‌های کلیدی: پیل سوختی، متانول، بدون الکتروگرافیت (آبکاری فاقد منبع جریان خارجی)، نانوذرات نیکل - فسفر

مقدمه

این وجود یکی از مشکل‌های حل نشده که مانع استفاده گسترده از متانول به عنوان سوخت می‌شود، سینتیک کند واکنش اکسایش متانول بر روی آنند در پیل سوختی است [۴]. تلاش‌های زیادی برای مطالعه‌ی اکسایش متانول در pH بالا انجام گرفته است. استفاده از محلول قلیایی در پیل‌های سوختی دارای مزایایی چون افزایش بازده پیل، انتخاب وسیع در جنس الکتروگرافیت به کار رفته، افزایش بازده در فرایند آندی و کاتدی، حساسیت کم به ساختار سطح و اثرات مسمومیت کم است [۵ و ۶]. در این نوع پیل‌های سوختی، جنس الکتروگرافیت بسیار مهمی است. جنس الکتروگرافیت باید از یک ماده‌ی الکتروکاتالیست

در سال‌های اخیر استفاده از پیل سوختی متانولی به دلیل کاربرد فراوانش توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱ و ۲]. پیل‌های سوختی متانولی می‌توانند ده برابر باتری‌های پیشرفته، انرژی الکتریکی در اختیار ما قرار دهند و نیاز به شارژ دوباره ندارند. فقط لازم است که محفظه حاوی سوخت در این نوع پیل‌های سوختی تعویض شود. در این پیل‌ها متانول به صورت مستقیم و به عنوان عامل کاهنده مورد مصرف قرار می‌گیرد و جریان برق تولید می‌کند. این روش به دلیل عدم نیاز به تبدیل متانول به هیدروژن به عنوان عامل کاهنده از صرفه‌ی اقتصادی برخوردار است. [۳] با

مکانیسمی که به‌طور عمده برای توضیح الکترواکسایش ترکیب‌های آلی به‌وسیله نیکل پیشنهاد می‌شود به شرح زیر است [۲۵ و ۲۶]:



بر اساس این مکانیسم ابتدا نیکل هیدروکسید به نیکل اکسی هیدروکسید، اکسید شده که نیکل اکسی هیدروکسید عامل اکسایش مولکول‌های آلی است.

هدف این مقاله مطالعه الکترواکسایش متانول روی سطح کاتالیست نانوذرات نیکل- فسفر ایجاد شده بر روی گرافیت در محیط ۱ مولار سدیم هیدروکسید است، برای این منظور اثر سرعت روبش متفاوت و هم چنین اثر تغییر غلظت متانول بر روی شدت جریان پیک اکسایش و کاهش بررسی خواهد شد.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش از نیکل سولفات ۶ آبه ساخت شرکت مرک خلوص ۹۸٪، سدیم هیپو فسفیت ساخت شرکت سیگما، سدیم دودسیل سولفات ۹۹٪، آمونیم سولفات، قلع کلرید پالادیم کلرید ۹۵٪، سدیم هیدروکسید ۹۷٪ و متانول ۹۹٪ که تمام آن‌ها ساخت شرکت مرک بودند، استفاده شد. در تمام مراحل از آب دوبار تقطیر شده استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پروژه از دستگاه پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند مدل XL30 استفاده شد. مطالعات ولتامتری چرخه‌ای با استفاده از دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات، مدل SAMA500 انجام شد.

تمامی بررسی‌های ولتامتری چرخه‌ای در یک سامانه‌ی سه الکترودی شامل الکتروگرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل به عنوان الکتروکد کار (سطحی که در آن واکنش اکسایش- کاهش رخ می‌دهد)، الکترو پلاتین به عنوان الکتروکد کمکی و الکتروکد Ag/AgCl به عنوان الکتروکد مرجع، انجام شده است.

با کارایی بالا باشد [۳]. به منظور کارایی و بازده بهتر نیاز است تا الکتروکاتالیست بیشترین سطح ممکنه را داشته باشد. بنابراین الکترودهای اصلاح شده‌ای که بر پایه‌ی کربن یا گرافیت باشد همانند کامپوزیت‌ها و یا نانوذرات ایجاد شده بر روی سطح گرافیت می‌توانند به عنوان یک الکتروکد خوب مورد استفاده قرار گیرند [۷ و ۸]. الکترودهای اصلاح شده با نانوذرات ویژگی‌های کاتالیستی خیلی خوبی برای استفاده در حسگرها و پیل‌های سوختی از خود نشان داده‌اند [۹]. از طرفی الکتروکد نیکل و نیکل اکسی هیدروکسید، برای اکسایش ترکیبات آلی در محیط قلیایی بسیار مناسب شناخته شده‌اند [۱۰]. پژوهشگران زیادی تأیید کرده‌اند که نیکل اکسی هیدروکسید ویژگی‌های الکتروکاتالیستی خیلی خوبی برای اکسایش مولکول‌های متفاوت دارد برای مثال، می‌توان به متان [۱۱]، استیل کولین [۱۲]، گلوکز [۱۳ و ۱۴] و آسپرین [۱۵] اشاره کرد که به آسانی بر روی الکترودهای اصلاح شده با نیکل اکسی هیدروکسی اکسید می‌شوند.

روش‌های زیادی برای اصلاح الکترودها با ذرات نیکل وجود دارد. در سال‌های اخیر ایجاد پوشش فلزی بدون منبع جریان خارجی در فناوری مدرن بسیار رایج شده است، دلیل آن هم امکان ایجاد لایه‌ای نازکی از فلز با خلوص بالا و هم چنین ایجاد آلیاژها یا کامپوزیت‌ها با ضخامت و ترکیب یکنواخت است [۱۶]. فرایندهای ایجاد پوشش آبکاری فاقد منبع جریان خارجی یکی از مرسوم‌ترین روش‌های ایجاد پوشش نیکل و آلیاژهای آن با استفاده از هیپوفسفیته به عنوان عامل کاهنده [۱۷ تا ۱۹] است. از طرفی حضور فسفر در کنار نیکل باعث ایجاد ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاصی در الکتروکد می‌شود. پوشش نیکل- فسفر دارای قابلیت آبکاری بسیار بالا، استحکام بالای پیوند، توانایی اتصال فوق العاده، رسانایی الکتریکی خوب، مقاومت بالا در برابر خوردگی و ویژگی‌های مغناطیسی قابل کنترل است [۱۶]. بنابراین، نسبت به پوشش نیکل خالص دارای کاربرد بیشتری در مکانیک و تجهیزات مهندسی [۲۰]، پیل‌های سوختی [۲۱]، فناوری پوشش [۲۲]، علوم فضایی [۲۳] و ساخت زینت آلات [۲۴] است.

نتیجه‌ها و بحث

روش تهیه الکتروود اصلاح شده با نانوذرات نیکل - فسفر

- مرحله تمیز سازی و سمباده زنی

در صورت عدم دسترسی به محلول پالادیم کلرید، می‌توان برای حساس‌سازی و ایجاد ویژگی فلزی روی سطح گرافیت به‌وسیله‌ی حمام الکترولیز Wood یا Watt پوششی ابتدایی از نیکل ایجاد کرد و سپس گرافیت را در حمام آبکاری فاقد منبع جریان خارجی قرار داد.

ترکیب حمام آبکاری فاقد منبع جریان خارجی در جدول ۲ آورده شده است. برای ایجاد پوشش آبکاری فاقد منبع جریان خارجی از یک حمام ۵۰ میلی لیتری استفاده شد.

لازم به ذکر است در تمام مراحل، به منظور حذف مواد بر جای مانده از مرحله‌ی قبل، نمونه‌ها چندین مرتبه با آب مقطر شسته و خشک شدند.

نمونه‌ها با استفاده از کاغذهای سمباده سیلیکا با نمره‌های ۴۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰ سمباده زده شد تا سطحی صاف و عاری از هرگونه آلودگی به‌دست آید. بعد از سمباده زدن، چربی‌گیری و زدودن آلودگی‌ها از سطح به وسیله‌ی غوطه‌ور کردن نمونه‌های گرافیتی در درون استون و قرار دادن آن در دستگاه التراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه صورت گرفت.

- مرحله‌ی حساس‌سازی و فعال‌سازی (کاتالیز کردن)

کاتالیز کردن سطوح غیر فعال به‌طور معمول به وسیله‌ی پیوند دادن قلع و پالادیم انجام می‌شود.

- پوشش آبکاری فاقد منبع جریان خارجی نیکل - فسفر

جدول ۲: ترکیب حمام آبکاری فاقد منبع جریان خارجی نیکل - فسفر

ردیف	ماده	غلظت (g/l)	عملکرد
۱	سولفات نیکل $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۴۲	منبع نیکل
۲	هیپوفسفیات سدیم NaH_2PO_2	۵۰	عامل احیا کننده و منبع فسفر
۳	سدیم دو دسیل سولفات SDS	۲	پایدارکننده
۴	آمونیم سولفات $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	۶۶	بافر

* دمای حمام: ۳۶۰ K، حجم حمام آبکاری: ۵۰ ml و سرعت هم‌زدن: صفر تا ۲۰۰ rpm

بررسی پوشش تشکیل شده

تصویر SEM نشان دهنده‌ی ریخت و اندازه‌ی ذرات نیکل و فسفر ایجاد شده بر روی گرافیت است، که براساس آن ذرات نیکل و فسفر به تقریب یکنواخت و بی‌شکل (بی‌شکل) و در اندازه حدود ۳۰ نانومتر بر روی سطح الکتروود گرافیت تشکیل شده‌اند. شکل ۱ و ۲ به ترتیب تصویرهای SEM و XRD مربوط به پوشش نانوذرات نیکل و فسفر بر روی سطح گرافیت را نشان می‌دهند. ذرات فسفر تشکیل شده روی سطح گرافیت ناشی از استفاده

برای این منظور نمونه‌های گرافیتی به ترتیب درون محلول‌های ۱ و ۲ که در جدول ۱ آورده شده، به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس قرار گرفت. بهتر است برای افزایش کیفیت عمل فعال‌سازی، با استفاده از یک هم‌زن مغناطیسی محلول را هم‌زده شود.

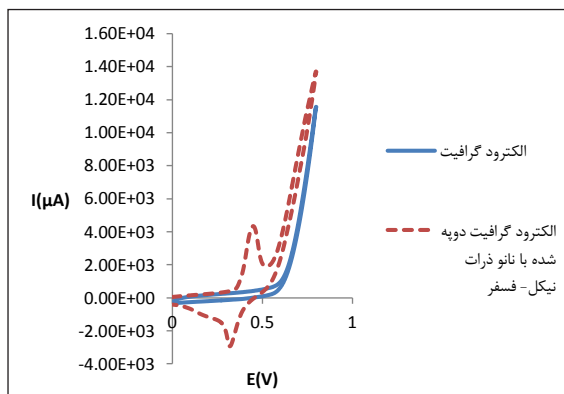
لازم به ذکر است که نمونه‌ها قبل از قرار گرفتن در محلول ۲ باید با آب مقطر شسته شوند.

در ابتدا با قرار گرفتن نمونه‌ها در محلول قلع کلرید، Sn^{2+} بر روی سطح گرافیت قرار گرفت و سپس با قرار گرفتن نمونه در محلول پالادیم کلرید، یون‌های پالادیم موجود در محلول، Sn^{2+} را به حالت اکسایش بالاتر یعنی Sn^{4+} اکسید و به صورت هم‌زمان Pd^{2+} به PdO تبدیل شد و در داخل حفره‌های سطح قرار گرفت. به این ترتیب سطح گرافیت اندکی ویژگی فلزی پیدا کرد. ترسیب نانوذرات نیکل در مرحله‌ی پوشش بر روی گرافیت با سهولت بسیار بیشتری انجام می‌شود.

جدول ۱ ترکیب‌های شیمیایی محلول‌های ۱ و ۲ جهت حساس‌سازی و فعال‌سازی نمونه‌ها

محلول ۱ (۴۰ ml)	محلول ۲ (۴۰ ml)
۰٫۴ g SnCl_2	۰٫۱ g PdCl_2
۱٫۶ ml HCl (۳۷٪)	۵ قطره HCl
آب مقطر	آب مقطر

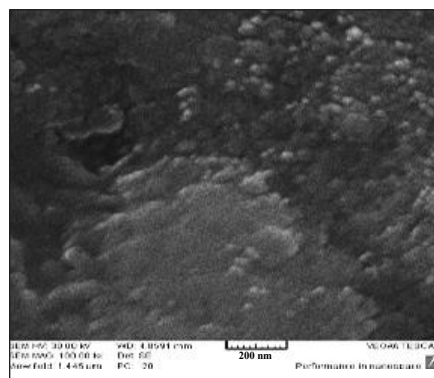
از سدیم هیپوفسفیته به عنوان ماده‌ی کاهنده در حمام آبرکاری فاقد منبع جریان خارجی نیکل-فسفر است. همان طور که در الگوی XRD مشاهده می‌شود، تنها الگوهای مربوط به نیکل، نیکل فسفید و گرافیت قابل رویت و شناسایی است که این مطلب نشان دهنده‌ی آن است که پوشش دارای ناخالصی نیست. اندازه ذرات بلوری را می‌توان از رابطه شرر^۱ به دست آورد.



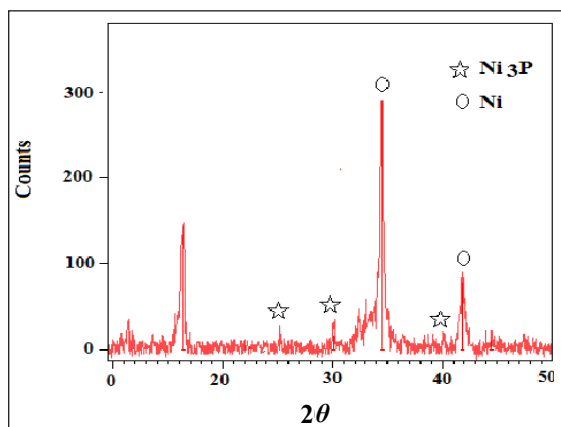
شکل ۳ مقایسه‌ی منحنی ولتاژمتری چرخه‌ای الکتروگرافیت و الکتروگرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل-فسفر در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید

ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروگرافیت دوپه شده‌ی گرافیت به وسیله‌ی نانوذرات نیکل-فسفر با مساحت هندسی ۱۲٫۵۶ میلی متر مربع در الکترولیت ۱ مولار سدیم هیدروکسید و با سرعت‌های روبش پتانسیل متفاوت در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، پیک اکسایش-کاهش در پتانسیل‌های مشخص شده برای هر سرعت روبش پتانسیل مشاهده می‌شود که نشان دهنده‌ی جفت اکسایش-کاهش Ni^{2+}/Ni^{3+} در محیط بازی است. با افزایش سرعت روبش پتانسیل افزون بر افزایش چگالی جریان، پیک‌های آندی به سمت پتانسیل‌های بالاتر و برعکس پیک‌های کاتدی به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر جابه‌جا می‌شود. این تغییرات ممکن است وابسته به تغییر شکل $Ni(OH)_2$ و نیز $NiOOH$ از یک شکل بلوری به فرم بلوری دیگر باشد. در واقع با قرار گرفتن الکتروگرافیت درون محلول سدیم هیدروکسید در ابتدا نیکل خالص به $Ni(OH)_2$ تبدیل می‌شود و در ادامه با اعمال پتانسیل به سمت مقادیر مثبت تر، $Ni(OH)_2$ به $NiOOH$ تبدیل می‌شود و در اسکن پتانسیل به سمت مقادیر منفی Ni^{2+}/Ni^{3+} تبدیل می‌شود که پیک‌های آندی و کاتدی نشان داده شده در شکل، بیانگر شبه برگشت پذیر بودن این فرایند است [۲۷].

از سدیم هیپوفسفیته به عنوان ماده‌ی کاهنده در حمام آبرکاری فاقد منبع جریان خارجی نیکل-فسفر است. همان طور که در الگوی XRD مشاهده می‌شود، تنها الگوهای مربوط به نیکل، نیکل فسفید و گرافیت قابل رویت و شناسایی است که این مطلب نشان دهنده‌ی آن است که پوشش دارای ناخالصی نیست. اندازه ذرات بلوری را می‌توان از رابطه شرر^۱ به دست آورد.



شکل ۱ تصویر SEM پوشش ایجاد شده بر روی گرافیت



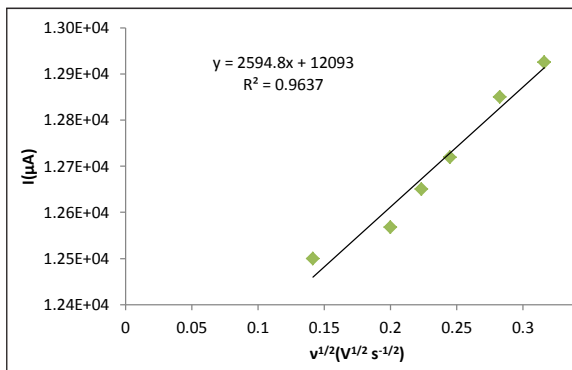
شکل ۲ الگوی XRD پوشش آبرکاری فاقد الکتروگرافیت نانوذرات نیکل و فسفر بر روی گرافیت

بررسی نمودارهای ولتاژمتری چرخه‌ای

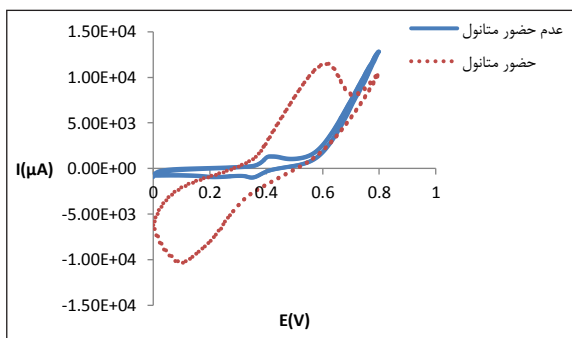
شکل ۳ مقایسه‌ای بین منحنی ولتاژمتری چرخه‌ای الکتروگرافیت با الکتروگرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل-فسفر در سرعت روبش پتانسیل ۰٫۱ V/s را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، الکتروگرافیت هیچ فعالیت الکتروکاتالیکی در محلول ۱ مولار سدیم

I. Scherrer

سرعت روبش پتانسیل متناسب است، بر این اساس اکسایش متانول بر روی سطح الکتروود به وسیله‌ی نفوذ گونه‌های متانول از توده محلول به سطح مکان‌های ردوکس کنترل می‌شود.

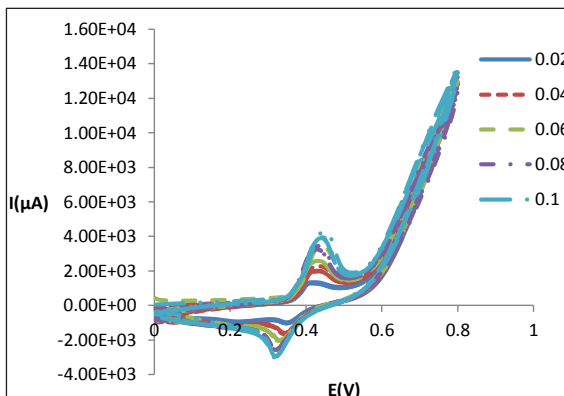


شکل ۶ نمودار تغییرات شدت جریان پیک اکسایش متانول نسبت به ریشه‌ی دوم سرعت روبش پتانسیل در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید و ۰/۱ مولار متانول به وسیله الکتروود گرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل-فسفر



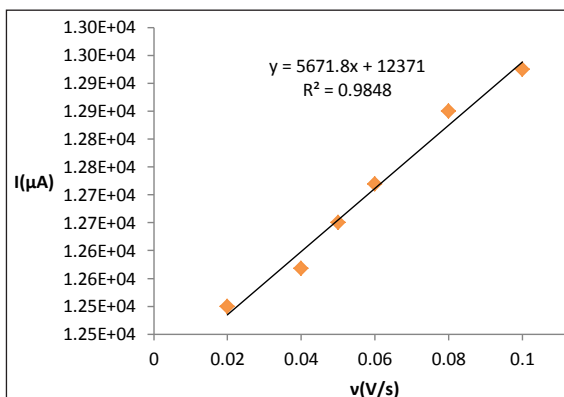
شکل ۷ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود گرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل-فسفر، در حضور و عدم حضور متانول ۰/۱ مولار در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید با سرعت روبش پتانسیل ۰/۱ ولت بر ثانیه

شکل ۸ اثر سرعت روبش پتانسیل را بر حسب شدت جریان پیک اکسایش متانول بر روی سطح گرافیت دوپه شده به وسیله نانوذرات نیکل-فسفر نشان می‌دهد. همان‌طور که در ولتاموگرام رسم شده مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت روبش پتانسیل چگالی جریان پیک اکسایش افزایش می‌یابد. هم چنین یک جابه جایی بزرگ در پتانسیل به سمت مقادیرهای بالاتر نیز اتفاق می‌افتد که این جابه جایی پتانسیل به احتمال به دلیل محدودیت‌های سینتیکی (برگشت ناپذیر بودن واکنش اکسایش متانول) و هم



شکل ۴ ولتاموگرام‌های الکتروود گرافیت دوپه شده با نانوذرات در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید در سرعت‌های روبش پتانسیل متفاوت (۰/۰۲ تا ۰/۱ ولت بر ثانیه)

شکل ۵ نمودار تغییرات شدت جریان پیک‌های آندی را بر حسب سرعت روبش پتانسیل نشان می‌دهد. همان‌طور که در این منحنی مشاهده می‌شود، یک رابطه‌ی خطی بین تغییرات شدت جریان و سرعت روبش پتانسیل وجود دارد که این رابطه اشاره به این دارد که فرایند تحت کنترل جذب سطحی است.



شکل ۵ نمودار تغییرات شدت جریان پیک آندی بر حسب سرعت روبش پتانسیل در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید به وسیله الکتروود گرافیت دوپه شده با نانوذرات

هم‌چنین شکل ۶ نمودار تغییرات شدت جریان پیک اکسایش متانول بر روی سطح الکتروود گرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل-فسفر بر حسب ریشه‌ی دوم سرعت روبش پتانسیل را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود تغییرات شدت جریان پیک آندی به طور خطی با ریشه‌ی دوم

می‌توان مرتبه واکنش (m) را مشخص کرد (شکل ۱۱).

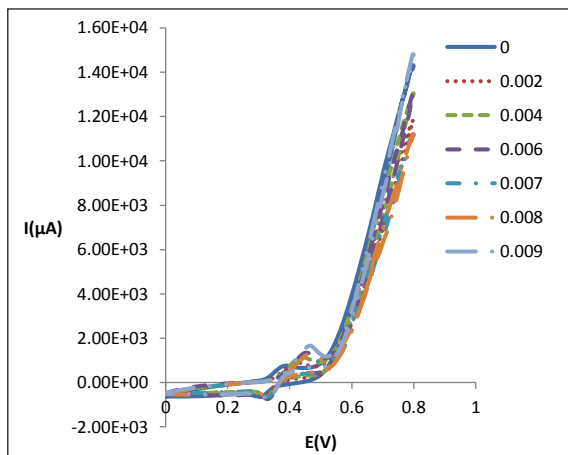
$$I = n.F.k.Cm \quad (۱)$$

I دانسیته‌ی جریان پیک اکسایش متانول، n تعداد الکترون مبادله شده، F ثابت فارادی، k ثابت سرعت، C ثابت سرعت و m مرتبه‌ی واکنش است.

با استفاده از شیب خط لگاریتم شدت جریان بر حسب لگاریتم غلظت در پتانسیل ثابت و با استفاده از رابطه‌ی ۲:

$$\log I = \log (nFK) + m \log C \quad (۲)$$

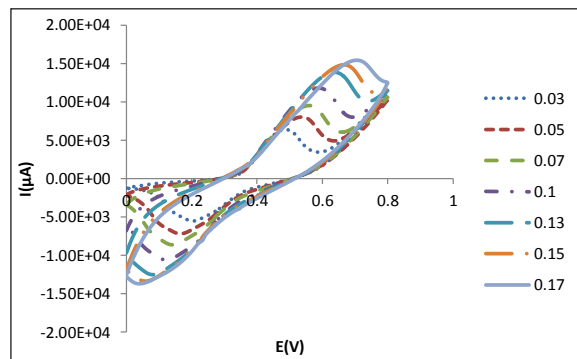
مرتبه‌ی واکنش ۰٫۴۸۸ محاسبه شده است. عرض از مبدا این منحنی، مقدار ثابت سرعت ۰٫۱۸۳ است [۲۹].



شکل ۸ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروگرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل-فسفر در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید و ۰٫۱ مولار متانول در سرعت‌های روبش پتانسیل متفاوت (۰٫۰۳-۰٫۱۷ ولت بر ثانیه)

چنین افت IR تولید شده در مقادیر چگالی جریان بالاست. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که واکنش کاتالیست بین متانول و گونه‌های Ni^{3+} فرایندی آهسته است. دلیل آن را می‌توان به نفوذ آهسته متانول از توده‌ی محلول به سطح الکتروود، انجام فرایند انتقال الکترون از طریق فیلم نیکل اکسید، تفاوت در برگشت‌پذیری دو فرایند اکسایش متانول و گونه‌های Ni^{2+}/Ni^{3+} (فرایند اکسایش $NiOOH/ Ni(OH)_2$ برگشت‌پذیر در حالی که فرایند اکسایش متانول برگشت ناپذیر است) دانست [۲۸].

لازم به ذکر است که پیک کاتدی ظاهر شده افزون بر احیای Ni^{3+} به Ni^{2+} به فرایند احیای اکسیژن در این پتانسیل که در سرعت‌های روبش بالا بیشتر رخ می‌دهد نیز می‌تواند مربوط باشد [۲۹].

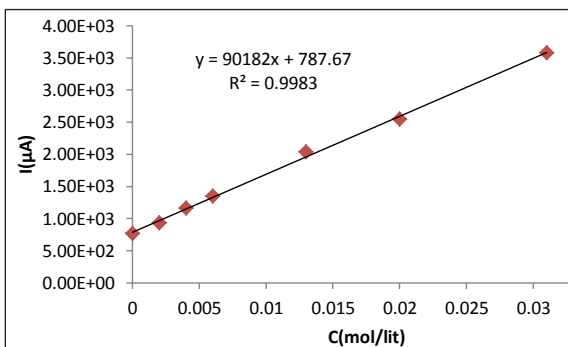


شکل ۹ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروگرافیت دوپه شده با نانوذرات نیکل-فسفر در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید و ۰٫۱ مولار متانول در سرعت‌های روبش پتانسیل متفاوت (۰٫۰۳-۰٫۱۷ ولت بر ثانیه)

شکل ۹ ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروگرافیت دوپه شده به وسیله‌ی نانوذرات نیکل-فسفر را در حضور غلظت‌های متفاوت متانول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت متانول، جریان پیک اکسایش نیز افزایش می‌یابد.

شکل ۱۰ منحنی تغییرات شدت جریان پیک اکسایش متانول را نسبت به غلظت آن نشان می‌دهد. همان‌طور که در این منحنی مشاهده می‌شود، در گستره غلظتی تعیین شده با افزایش غلظت متانول چگالی جریان پیک اکسایش نیز به صورت خطی افزایش می‌یابد.

حال اگر منحنی لگاریتم جریان پیک اکسایش متانول را بر حسب لگاریتم غلظت متانول رسم شود، یک خط راست با شیب مشخص حاصل می‌گردد، که با استفاده از این شیب و رابطه ۱

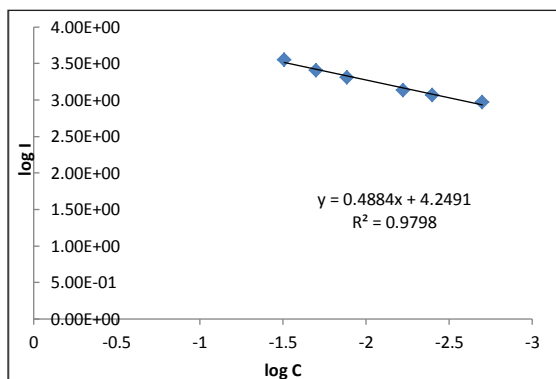


شکل ۱۰ منحنی تغییرات شدت جریان پیک اکسایش متانول بر حسب غلظت‌های متفاوت متانول در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید و با سرعت روبش پتانسیل ۰٫۱ ولت بر ثانیه

پتانسیل، $\text{Ni}(\text{OH})_2$ به صورت برگشت پذیر به NiOOH یعنی نیکی با درجه اکسایش بالاتر تبدیل می‌شود که این گونه‌ی Ni^{3+} تولید شده، به عنوان گونه‌ی الکتروکاتالیست مورد نظر که اکسایش متانول را در مراحل بعدی انجام می‌دهد، مطرح شد. منحنی‌های ولتامتری اکسایش متانول بر روی سطح الکتروود گرافیت دوپه شده در الکتروولیت ۱ مولار سدیم هیدروکسید، انجام فرایند اکسایش متانول را به خوبی مورد تأیید قرار دادند. اثر غلظت متانول بر جریان پیک اکسایش متانول مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که با افزایش غلظت متانول چگالی جریان پیک اکسایش نیز به صورت خطی افزایش می‌یابد هم‌چنین فرایند نفوذ در گستره‌ی غلظتی به کار رفته، مهم‌ترین نقش را ایفا می‌کند. الکتروود تهیه شده در این پژوهش مراحل ساخت ساده تر و ارزان‌تری (استفاده از مواد اولیه کمتر) نسبت به الکترودهای مشابه گزارش شده دارد. حضور فسفر در کنار نیکل ویژگی فیزیکی و شیمیایی خاص‌تری نسبت به نیکل خالص به الکتروود می‌بخشد. هم‌چنین الکتروود تهیه شده دارای ولتاژ اضافی پایینی (حدود ۰٫۴ ولت) است.

سپاس‌گزاری

نویسندگان این مقاله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به‌خاطر حمایت‌هایشان سپاس‌گزاری می‌کنند.



شکل ۱۱ منحنی تغییرات $\log I$ بر حسب $\log C$ در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید و با سرعت روبش پتانسیل ۰٫۱ ولت بر ثانیه

نتیجه‌گیری

در این پژوهش الکتروود گرافیت دوپه شده به وسیله‌ی نانوذرات نیکل-فسفر به روش آبکاری فاقد منبع جریان خارجی ساخته شد. تصویر SEM و الگوی XRD نشان داد پوششی از نیکل و فسفر با اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر روی سطح گرافیت تشکیل شده است. بررسی‌ها نشان داد که الکتروود دوپه شده دارای فعالیت الکتروکاتالیستی برای اکسایش متانول در اطراف پتانسیل ۰٫۵ ولت است، درحالی‌که الکتروود گرافیت هیچ فعالیت الکتروکاتالیستی از خود نشان نداد. با توجه به پیک‌های اکسایش و کاهش مشاهده شده در ولتاموگرام‌ها، این نتیجه به‌دست آمده که در طی اعمال

مراجع

- [1] Scott, K.; Taama, W.M.; Argyropoulos, P.; J Power Sources, 79(1), 43-59, 1999.
- [2] Kordesch, K.; Simander, G.; "Fuel cells and their application", Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft; p.151, 1996.
- [3] Raufi-Kian, A.; Sayed-Sadjadi, S.A.; J. Appl. Res. Chem., 4, 41-49, 2011.
- [4] Danaee, M.; Jafarian, F.; Forouzandeh, F.; Gopal, M.G.; Mahjani; hydrogen energy; 33, 4367-4376, 2008.
- [5] Nishimura, K.; Machida, K.I.; Enyo, M.; J. Electroanal. Chem Interfacial Electrochem, 251 (1), 117-25, 1988.
- [6] Parsons, R.; Vander-Noot. R.; J. Electroanal. Chem Interfacial Electrochem, 257 (1-2), 9-45, 1988.
- [7] King, W.D.; Corn, J.D.; Murphy, O.J.; Boxall, D.L.; Kenik, E.A.; Kwiatkowski, K.C.; J. Phys.Chem. B.,107(23), 5467-74, 2003.
- [8] Antolini, E.; Mater, Chem. Phys, 78(3), 563-73, 2003.
- [9] Tufail, A.; Muhammad-Imran-Din, Sh.; Fa-

- rooq, U.; Tul Zubaida Butta, M.; Athar, M.; Amjad-Chaudhary, M.; Nadeem-Ahmad, M.; Latif Mirza, M.; J. Colloid. Surface A: Physicochem. Eng., 405, 19-21, 2012
- [10]Pissinis, D.E.; Sereno, L.E.; Marioli, J.M.; Electroanal. Chem., 694, 23–29, 2013.
- [11]Jafarian, M.; Mahjani, M.G.; Heli, H.; Gobal, F.; Heydarpoor, M.; Electrochem. Commun, 5, 184–188, 2003.
- [12]Shibli, S.M.A.; Beenakumari, K.S.; Suma, N.D.; Biosens. Bioelectron, 22, 633–638, 2006.
- [13]Danaee, I.; Jafarian, M.; Forouzandeh, F.; Gobal, F.; Mahjani, M.G.; Electrochim. Acta; 53, 6602–6609, 2008.
- [14]Jafarian, M.; Forouzandeh, F.; Danaee, I.; Gobal, F.; Mahjani, M.G.; J. Solid State Electrochem, 13, 1171–1179, 2009.
- [15]Majdi, S.; Jabbari, A.; Heli, H.; J. Solid State Electrochem; 11, 601; 2007.
- [16]Ahmadi-Ashtiani, A.; Faraji, S.; Amjad-Iranagh, S.; Faraji, A.H.; Arabian J. Chem; xxx, xxx–xxx; 2013.
- [17]Narayanan, T.S.N.; Selvakumar, S.; Stephen, A.; Surf. Coat. Technol, 172, 298-307, 2003.
- [18]Bi, H.; Kou, K.C.; Rider, A.E.; Ostrikov, K.; Wu, H.W.; Wang, Z.C.; Appl. Surf. Sci, 255, 6888-6893, 2009.
- [19]Jiang, B.; Xiao, L.; Hu, S.; Peng, J.; Zhang, H.; Wang, M.; Optical Materials; 31, 1532-1539, 2009.
- [20]Zhao, Q.; Liu, Y.; J. food Eng., 72, 266-272, 2006.
- [21]Kinoshita, H.; Yonezawa, S.; Kim, J.; Kawai, M.; Tsukatani, T.; J. Power Sources; 183, 464-470, 2008.
- [22]Haag, S.; Burgard, M.; Ernst, B.; Surf. Coat. Technol, 201, 2166-2173, 2006.
- [23]Saxena, V.; Rani, R.U.; Sharma, A.K.; Surf. Coat. Technol, 201, 855-862, 2006.
- [24]Ashassi-Sorkhabi, H.; Rafizadeh, S.H.; Surf. Coat. Technol, 176, 318–326, 2004.
- [25]Hajjizadeh, M.; Jabbari, A.; Heli, H.; Moosavi-Movahedi, A.A.; Shafiee, A.; Karimian, K.; Anal. Biochem, 373, 337–348, 2008.
- [26]Yi, Q.; Zhang, J.; Huang, W.; Liu, X.; Catal. Communic, 8, 1017–1022, 2007.
- [27]El-Shafei, AA.; Electroanal. Chem, 471(2), 89-95, 1999.
- [28]Golikand, A.N.; Asgari, M.; Maragheh, M.G.; Shahrokhian, M.G.S.; Electroanal. Chem, 588(1), 155-60, 2006.
- [29]Abdel-Rahim, M.A.; Khalil; J. Power Sources, 134, 160-9, 2004.

Design and characterization of graphite electrode, doped with Ni-P nanoparticles, for use in methanol fuel cell

Gh. Ferdowsi^{1,*} and A. Seyed-Sadjadi²

1. Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
2. PhD student in Physical Chemistry, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Received: August 2013, Revised: November 2013, Accepted: February 2013

Abstract: The electrocatalytic oxidation of methanol was studied on Ni-P modified graphite in 1M NaOH solution. For this purpose, the cyclic voltammetry technique was employed. Electroless deposition technique was adopted for the preparation of these catalysts. SEM and XRD images show that the nanoparticles are pure Ni and P atoms and there are no impurities. The phosphor coating improves the corrosion resistance of the electrode and increases of its hardness. The Ni-P modified graphite catalyzed methanol oxidation in alkaline medium via Ni³⁺ species. The dependence of the oxidation current on methanol concentration was discussed. It Was observed that with increasing of concentration of methanol, oxidation current peak also increases linearly. The dependence of the methanol oxidation current density on scan rate and square root of the scan rate was discussed.

Keywords: Fuel cell, Methanol, Electroless, Ni-P nanoparticles