

تهیه و شناسایی نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ به روش هم‌رسوبی و کاربرد آن در پیل‌های سوختی

وحیده چاری زئی^۱، حمیده سراوانی^{۲*} و میثم نوروزی فر^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲- دانشیار شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳- استاد شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۶، بازنگری: مرداد ۱۳۹۶، پذیرش: شهریور ۱۳۹۶

چکیده: نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ با روش هم‌رسوبی سنتز شد. فعالیت نانوکاتالیستی $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ به تنهایی و با افزودن نانولوله کربنی و با اضافه کردن نانوذرات پالادیم برای اکسایش الکتروشیمیایی متانول با استفاده از الکتروکد کربن شیشه‌ای با روش ولتاسنجی چرخه‌ای در محیط قلیایی مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر برخی عامل‌ها مانند غلظت متانول، غلظت الکترولیت و سرعت روبش مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از ولتاسنجی چرخه‌ای نشان می‌دهد که چگالی جریان و میزان بار به‌دست آمده از اکسایش الکتروشیمیایی متانول در سطح الکتروکد اصلاح شده با نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، نانولوله کربنی و پالادیم در غلظت‌های یک مولار سود و ۰/۹۶ مولار متانول با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه بالاترین بازدهی را دارد. همچنین، ارتباط خطی بین چگالی جریان و جذر سرعت روبش نشان داد که کنترل فرایند انتقال جرم در اکسایش متانول از طریق نفوذ است.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست، $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، پیل سوختی متانولی مستقیم، ولتاسنجی چرخه‌ای، اکسایش متانول

مقدمه

پیل‌های سوختی مستقیم رشد یافتند [۲]. الکترولیت به کار رفته در پیل سوختی مستقیم مانند پیل سوختی بسپاری، غشایی از جنس بسپار، بیشتر پرفلوروسولفونیک اسید است. الکتروکدها با پایه‌ی کربنی ساخته می‌شوند که در لایه‌ی کاتالیستی آند، از پلاتین و روتنیم و در لایه‌ی کاتالیستی کاتد از پلاتین استفاده می‌شود. لایه‌ی کاتالیستی لایه‌ی فعال الکتروکد است که شامل ذرات کاتالیستی است. ذرات کاتالیستی باعث افزایش سرعت واکنش الکتروشیمیایی می‌شود. چون اکسایش متانول شامل چندین مرحله است، بهتر است از کاتالیست‌های دوفلزی استفاده شود تا هر کدام نوع گوناگونی از

پیل سوختی یک مبدل الکتروشیمیایی است که انرژی به‌دست آمده از سوخت و ماده‌ی اکسید کننده را به‌طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند [۱]. در دهه‌های اخیر مهم‌ترین پیشرفت در بین انواع پیل سوختی، روی پیل سوختی بسپاری صورت گرفته است. فناوری موجود، به دلیل هزینه‌های بالای تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن قیمت بالایی دارند. برای تجاری‌سازی آن پیل‌های سوختی باید شامل روشن-خاموش شدن سریع، چگالی انرژی بالا، بازده بالای سوخت و ذخیره‌ی ایمن و ارزان سوخت باشد. بنابراین،

واکنش را بهبود بخشد [۳].

رسانایی یونی می‌شوند. پروسکیت‌ها شامل فلزات واسطه است که حضور این یون‌ها در سطح کاتالیست آندی باعث اکسایش متانول می‌شود که سبب آزاد شدن پروتون و کربن دی‌اکسید می‌شود که پروتون آزاد شده از غشاء بسیاری عبور کرده و به سمت کاتد می‌رود و در سطح کاتد پروتون با اکسیژن هوا ترکیب شده و باعث تولید آب می‌شود [۱۰].

پروسکیت‌ها به تنهایی فعالیت کاتالیستی دارند اما پتانسیل اکسایش متانول بسیار بالاست که سبب می‌شود راه اندازی پیل کند صورت بگیرد. الحاق پروسکیت به پالادیم در ساختار کامپوزیت سبب می‌شود مسموم شدن فلز نجیب با حدواسط‌های اکسایش، به دو دلیل کاهش یابد: ۱- اکسیدهای فلزی دارای مقادیر بالای اکسیژن هستند که این اکسیژن توانست کربن مونواکسید (عامل مسموم کننده) را به کربن دی‌اکسید تبدیل کند. ۲- حضور کاتیون‌های حدواسط که دارای چندین عدد اکسایش هستند سبب حذف مسمومیت در سطح فلز نجیب می‌شود. نقش کربن در ساختار چندسازه کاتالیستی افزایش رسانایی الکتریکی و کاهش رسانایی است. عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی سبب می‌شود تا یون‌های پالادیم در اثر جذب الکتروستاتیک در طول لوله پراکنده شود (قبل از کاهش) که از توده‌ای شدن نانوذرات جلوگیری می‌کند [۱۱ تا ۱۲].

در این پژوهش، نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ سنتز شد و اثرات الحاق این نانوذرات با نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی برای الکترواکسایش متانول مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

همه مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از خلوص کافی برخوردار بوده و بدون نیاز به خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند بیشتر مواد شیمیایی مورد استفاده شده از شرکت شیمیایی مرک تهیه شده‌اند. برای تمام محلول‌سازی‌ها از آب دو بار تقطیر به عنوان حلال استفاده شده است. تمام اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای شامل ولتاسنجی و کروماتوگرافی با استفاده از دستگاه تجزیه‌ای SAMA-500 ساخت مرکز تحقیقاتی اصفهان که با یک

معمول‌ترین کاتالیست مورد استفاده در آند پیل سوختی متانولی مستقیم پلاتین، پالادیم و دیگر فلزات نجیب است ولی استفاده از پلاتین بسیار رایج است. بازدهی آند پیل سوختی متانولی تابع میزان فعالیت کاتالیست، میزان مصرف شدن سوخت، سطح فعال و میزان انتقال جرم متانول است. نانوذرات پالادیم دارای قدرت جذب سطحی بالای ترکیبات آلی و غیرآلی هستند و از این نانوذرات در حذف آلودگی‌های زیستی استفاده می‌شود [۴ تا ۵]. دلیل اهمیت نانوذرات گروه پالادیم پایداری قابل توجه در دماهای بالا و پایداری در برابر اکسایش است. از این رو، در سال‌های اخیر پژوهشگرها توجه زیادی به نانوذرات پالادیم به دلیل اثر و کاربرد برجسته این نانوذرات به عنوان کاتالیست مبذول داشته‌اند. جز اصلی برای اکسایش متانول فلزات نجیب هستند. در دنیا به صورت تجاری از پلاتین استفاده می‌شود اما این فلز هم گران‌قیمت بوده و هم آماده مسموم شدن با حدواسط‌هاست. بررسی‌ها نشان داده است که پالادیم از نظر ساختار شبکه‌ای و لایه‌های الکترونی شبیه پلاتین ولی قیمت آن ارزان‌تر از پلاتین است و در نتیجه پالادیم به عنوان جز اصلی کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵ تا ۶].

برای پشتیبانی از کاتالیست‌های ناهمگن توجه زیادی به کیتوسان شده است. چون، دارای خواصی مانند تطابق‌پذیری زیستی، غیر سمی بودن و انعطاف‌پذیری است [۷]. کیتوسان شامل واحدهای گلوکوسامین و استیل گلوکوسامین است [۸]. کیتوسان دارای مکان‌های آبگریز $[-CH_2-CH_2-]$ و آب‌دوست $[-SO_3H-]$ در ساختار بسیاری خود است.

به گروه خاصی از اکسیدهای بلوری با فرمول عمومی ABO_3 پروسکیت اطلاق می‌شود. اکسیدهای پروسکیت ویژگی‌های فیزیکی مانند فروالکتروسیتی، فرومغناطیس، فرومغناطیس ضعیف، ابررسانایی، رسانایی گرمایی بالا و ... از خود نشان می‌دهند [۹]. این اکسیدها برای استفاده به عنوان کاتالیست در آند پیل‌های سوختی متانولی کارایی خوبی از خود نشان داده‌اند. اکسیدهای پروسکیت سبب اکسایش الکتروشیمیایی متانول از طریق جذب الکتریکی و

به مقدار معینی از نمک پالادیم کلرید هیدروکلریک اسید ۳۷% و آب افزوده و به مدت چند دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد تا پودر پالادیم کلرید به خوبی حل شود. سپس مقداری از محلول کیتوسان که از قبل آماده شده بود به آن افزوده شد و این مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه با دستگاه چرخان با دور ۱۰۰ rpm در دمای اتاق هم‌زده و یکنواخت شد. سپس محلول سدیم تتراهیدروبورات به صورت تازه تهیه شد و به مخلولی که در دستگاه چرخان قرار داشت افزوده شد. محلول از زرد به مشکی تغییر رنگ داد. سپس برای تکمیل واکنش کاهش این مخلوط دوباره به مدت ۹۰ دقیقه با دستگاه روتاری در دمای اتاق هم‌زده شد.

روش تهیه نانولوله کربنی- کیتوسان

ابتدا به مقدار معینی از نانولوله‌های کربنی سنتز شده در آزمایشگاه محلول کیتوسان افزوده شد. سپس برای پخش شدن یکنواخت ذرات نانولوله کربنی در کیتوسان این مخلوط به مدت چند ساعت در دستگاه فراصوت قرار داده شد.

روش اصلاح الکتروکربن شیشه‌ای با نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$

به مقدار معینی از نانوذرات به محلول کیتوسان افزوده شد. برای پخش شدن یکنواخت نانوذرات در کیتوسان، این مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. پس از آن مقداری از مخلوط یکنواخت شده با میکروپیپت برداشته و روی الکتروکربن شیشه‌ای فعال شده قرار داده شد. این الکتروکربن در دمای اتاق در مدت ۲ ساعت خشک شد.

روش سنتز نانو ذرات پالادیم و روش اصلاح الکتروکربن

شیشه‌ای با نانوذرات پالادیم

به مقدار معینی از نمک پالادیم کلرید هیدروکلریک اسید ۳۷% و محلول کیتوسان افزوده شد. این مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه با دستگاه روتاری در دمای اتاق هم‌زده شد تا یکنواخت شود. سپس محلول سدیم تتراهیدروبورات در آب دو بار تقطیر به صورت تازه

رایانه شخصی کنترل می‌شد، انجام شد. برای پخش و یکنواخت کردن کیتوسان از یک دستگاه فراصوت مدل Eurosonic 4D استفاده شد. از یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکتروکالومل، میله پلاتینی و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با ترکیب نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ - نانوذرات پالادیم - نانولوله‌های کربنی، به ترتیب به عنوان الکتروکربن مرجع، الکتروکربن کمکی و الکتروکربن کار استفاده شد. آزمایش‌ها در محلول ساکن و در دمای اتاق انجام شد. برای تکمیل واکنش احیای پالادیم از دستگاه چرخان^۱ با سرعت گردش ۱۰۰ rpm استفاده شد.

روش سنتز نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$

برای سنتز نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ ابتدا محلول نیکل کلرید (محلول ۱) و مس کلرید (محلول ۲) و روی کلرید (محلول ۳) در بشرهای جداگانه تهیه شد. سپس این محلول‌ها به آرامی با هم مخلوط شدند. پس از آن اولتیک اسید به عنوان ماده فعال در سطح به مخلوط افزوده شد. مخلوط با همزن مغناطیسی به خوبی هم‌زده شد تا یک محلول همگن و پایدار سبز آبی تشکیل شد. در مرحله بعد مقدار مناسبی از محلول سدیم هیدروکسید قطره قطره به محلول افزوده شد تا رسوب تشکیل شود. سرانجام برای جداسازی رسوب از قیف بوخنر استفاده و رسوب با آب دو بار تقطیر چندین بار شسته شد. سپس رسوب تشکیل شده به منظور خشک کردن کامل، در آن قرار داده شد و در نهایت به منظور خارج کردن باقیمانده مواد آلی، رسوب به دست آمده درون کوره کلسینه شد.

روش تهیه محلول کیتوسان

برای این منظور ابتدا یک محلول کیتوسان در محلول استیک اسید آماده شد. به دلیل حلالیت پایین کیتوسان، این محلول به خوبی هم‌زده شد و به مدت ۲۴ ساعت در یخچال نگه‌داری شد. اگر در محلول ناخالصی وجود داشته باشد قبل از استفاده از محلول برای از بین بردن ناخالصی‌ها محلول باید صاف شود [۱۳].

روش تهیه نانوذرات پالادیم- کیتوسان

1. Rotary

در کیتوسان، این مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. سپس محلول نانولوله‌های کربنی / کیتوسان و محلول نانوذرات / کیتوسان به هم افزوده شدند. برای تکمیل واکنش کاهش، این مخلوط دوباره به مدت ۹۰ دقیقه با دستگاه روتاری در دمای اتاق هم‌زده شد. با مقداری از مخلوط یکنواخت شده همانند روش قبل الکتروکود کربن شیشه‌ای فعال شده، اصلاح شد.

روش اصلاح الکتروکود کربن شیشه‌ای با نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ نانولوله‌های کربنی و نانوذرات پالادیم

به مقدار معینی از نانولوله کربنی سنتز شده در آزمایشگاه، محلول کیتوسان افزوده شد. برای پخش شدن یکنواخت نانولوله‌های کربنی در کیتوسان، این مخلوط به مدت چند ساعت در دستگاه فراصوت قرار داده شد. همچنین، در یک ظرف جدا به مقدار معینی از نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ محلول کیتوسان افزوده شد و برای پخش شدن یکنواخت نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ در کیتوسان، این مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. در ظرف دیگری مقداری نمک پالادیم کلرید ریخته و هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و محلول کیتوسان به آن افزوده شد. این مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه با دستگاه چرخان در دمای اتاق هم‌زده و یکنواخت شد. سه مخلوط به دست آمده نانولوله‌های کربنی / کیتوسان، نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ / کیتوسان و پالادیم کلرید / کیتوسان به هم افزوده شدند. سپس به مدت ۴۵ دقیقه با دستگاه چرخان در دمای اتاق هم‌زده و یکنواخت شدند. به این مخلوط محلول تتراهیدروبورات تازه تهیه شد در آب دو بار تقطیر افزوده شد. پس از آن، برای تکمیل واکنش کاهش، این مخلوط دوباره به مدت ۹۰ دقیقه با دستگاه روتاری در دمای اتاق هم‌زده شد. با مقداری از مخلوط یکنواخت شده، الکتروکود کربن شیشه‌ای فعال شده، اصلاح شد.

عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی سنتز شده

به مقدار معینی از نانولوله‌های کربنی سنتز شده در آزمایشگاه، ۳ میلی لیتر سولفوریک اسید و ۱ میلی لیتر نیتریک اسید افزوده و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. نانولوله‌های اصلاح شده با

تهیه شده به مخلوط افزوده شد تا نانوذرات پالادیم سنتز شود. برای تکمیل واکنش کاهش، این مخلوط دوباره به مدت ۹۰ دقیقه با دستگاه روتاری در دمای اتاق هم‌زده شد. با مقداری از مخلوط یکنواخت شده، الکتروکود کربن شیشه‌ای فعال شده، همانند روش قبل اصلاح شد.

روش اصلاح الکتروکود کربن شیشه‌ای با نانوذرات پالادیم و نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$

به مقدار معینی از نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ محلول کیتوسان افزوده شد. برای پخش شدن یکنواخت نانوذرات در کیتوسان، این مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. سپس این محلول به محلول نانوذرات پالادیم افزوده شد. برای تکمیل واکنش کاهش، این مخلوط دوباره به مدت ۹۰ دقیقه با دستگاه روتاری در دمای اتاق هم‌زده شد. الکتروکود کربن شیشه‌ای با استفاده از این مخلوط یکنواخت شده، همانند روش قبل اصلاح شد.

روش اصلاح الکتروکود کربن شیشه‌ای با نانوذرات پالادیم و نانولوله کربنی

ابتدا به مقدار معینی از نمک پالادیم کلرید، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و محلول کیتوسان افزوده شد و مخلوط به دست آمده به مدت ۴۵ دقیقه با دستگاه چرخان در دمای اتاق هم‌زده و یکنواخت شد. سپس محلول سدیم تتراهیدروبورات در آب دو بار تقطیر به صورت تازه تهیه شده به مخلوط افزوده شد. پس از آن مخلوط نانوذرات پالادیم به مخلوط نانولوله کربنی - کیتوسان افزوده شد. برای تکمیل واکنش کاهش، این مخلوط دوباره به مدت ۹۰ دقیقه با دستگاه روتاری در دمای اتاق هم‌زده شد. با مقداری از مخلوط یکنواخت شده، الکتروکود کربن شیشه‌ای فعال شده همانند روش قبل اصلاح شد.

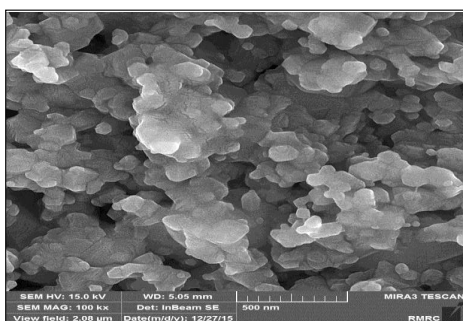
روش اصلاح الکتروکود کربنی شیشه‌ای با نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ و نانولوله‌های کربنی

به مقدار معینی از نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ تهیه شده محلول کیتوسان افزوده شد و برای پخش شدن یکنواخت نانوذرات

بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روشی نانوکاتالیست



با توجه به تصویر SEM گرفته شده از نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ که در شکل ۲ آمده است، مشخص می‌شود که ذرات نمونه سنتز شده به نسبت کروی و یکسان هستند. مطابق نتایج SEM اندازه میانگین ذرات ۴۰ نانومتر به دست آمده و به دلیل تخلخل زیاد این نانوذرات می‌توان پیشنهاد داد که ترکیب سنتز شده برای استفاده به‌عنوان کاتالیست بسیار مناسب است.



شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$

در شکل ۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به اکسایش الکتروشیمیایی متانول در غلظت ۰/۹۶ M، در سطح الکترودهای اصلاح شده با نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، نانولوله‌های کربنی- نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، نانوذرات پالادیم، نانوذرات پالادیم- نانولوله‌های کربنی، نانوذرات پالادیم- $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ و نانوذرات پالادیم- نانولوله‌های کربنی- نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، نشان داده شده‌اند.

همانگونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، الکترودهای فاقد پالادیم چگالی جریان پیک آندی مناسبی را نشان می‌دهند ولی پتانسیل پیک بسیار مثبت است و در بین الکترودها، الکترودهای $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ - نانولوله‌های کربنی، عملکرد بهتری دارد. درحالی‌که، در الکترودهای حاوی پالادیم نه تنها چگالی جریان آندی بسیار مناسبی وجود دارد بلکه جابجایی منفی در پتانسیل پیک به‌طور واضح قابل مشاهده است.

در الکترودهای حاوی پالادیم پتانسیل پیک آندی نزدیک به

سانتریفیوژ جدا و با آب مقطر تا رسیدن به pH برابر با ۷ شسته شد. در نهایت نمونه به دست آمده به مدت چند ساعت داخل آون با دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس گذاشته شد تا خشک شود.

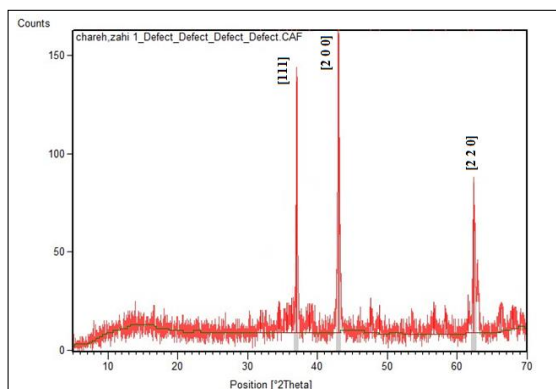
نتیجه‌ها و بحث

سازوکار انتقال الکترون در کاتالیست سه تایی

ابتدا یک مولکول متانول جذب سطحی (برجذب) می‌شود. این برجذب هم می‌تواند روی نانوذره‌ی فلزی و هم روی اکسید مختلط باشد مولکول برجذب شده یون هیدروژن آزاد می‌کند. به این ترتیب ۴ یون هیدروژن و ۴ الکترون تولید می‌شود. حضور کربن‌ها نقل و انتقال الکترون‌ها را تسهیل می‌کند. از مولکول متانول تنها CO باقی می‌ماند که با پیوندهای فیزیکی قوی به صورت برجذب باقی مانده و سبب مسمومیت می‌شود، اما حضور اکسیدهای مختلط به دو دلیل ذکر شده در بخش‌های قبل می‌تواند مسمومیت را برطرف کند [۱۴ تا ۱۵].

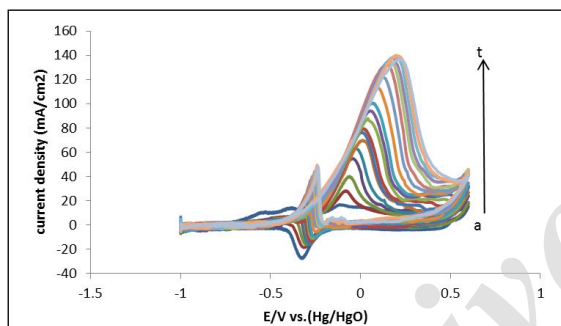
بررسی الگوی پراش پرتو ایکس

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکاتالیست تهیه شده را نشان می‌دهد. این نمونه تک فازی با شماره کارت JCPDS برابر با ۱۲۱۷-۰۴۶-۰۰ و سامانه بلوری مکعبی و گروه فضایی Fm3m است. همچنین، میانگین اندازه بلورک‌های تشکیل شده در حدود ۰/۱۹ نانومتر است.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانو کاتالیست $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$

صفر تا 3.64 M برای بررسی تغییر غلظت متانول بر اکسایش الکتروشیمیایی متانول در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی و $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ در سود 1.00 M و سرعت روبش 100 mV.s^{-1} ثبت شدند. نتایج در شکل ۴ آمده است. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت متانول از صفر تا 3.64 M ، چگالی جریان پیک آندی اکسایش متانول نیز افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل اشباع بیشتر مکان‌های فعال سطح کاتالیست است. این نتیجه نشان می‌دهد که تعداد مکان‌های فعال نانوکاتالیست زیاد است و تا غلظت 3.64 M متانول، به حالت اشباع کامل نرسیده است.



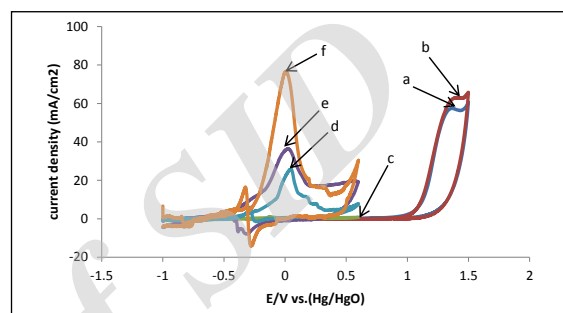
شکل ۴ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای اکسایش الکتروشیمیایی متانول با غلظت‌های متفاوت (a تا t) از متانول در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله کربنی و $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ و در سرعت روبش 100 mV.s^{-1}

(a) 0.00 M , (b) 0.08 M , (c) 0.16 M , (d) 0.32 M , (e) 0.48 M , (f) 0.64 M , (g) 0.80 M , (h) 0.96 M , (i) 1.00 M , (j) 1.24 M , (k) 1.40 M , (l) 1.54 M , (m) 1.82 M , (n) 2.10 M , (o) 2.37 M , (p) 2.64 M , (q) 2.90 M , (r) 3.15 M , (s) 3.40 M , (t) 3.64 M

بررسی تغییر غلظت سدیم هیدروکسید بر اکسایش الکتروشیمیایی متانول در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با مخلوط

نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی و $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید با استفاده از ولتاسنجی چرخه‌ای، ولتاموگرام‌های اکسایش متانول با غلظت 0.96 M در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله کربنی و $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ در غلظت‌های متفاوت سود

صفر و بسیار ایده‌آل است ولی چگالی جریان پیک آندی بسیار زیاد است. در بین الکترودها، الکتروکاتالیست پالادیم-نانولوله‌های کربنی-نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ نسبت به سایر الکترودها چگالی جریان پیک آندی بالاتری دارد و مناسب‌تر است. یعنی افزودن آن به نانوذرات پالادیم خصلت کاتالیستی آن را بهبود می‌بخشد.



شکل ۵ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای اکسایش الکتروشیمیایی متانول در غلظت 0.96 M ، (a) در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ ، (b) در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی- $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ ، (c) در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با نانوذرات پالادیم- $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ ، (d) در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با نانوذرات پالادیم-نانولوله کربنی (e)، در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با نانوذرات پالادیم- $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ و (a) الکتروکاتالیست اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم-نانولوله‌های کربنی- $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$

چگالی جریان و پتانسیل پیک آندی ولتاموگرام‌ها در جدول ۱،

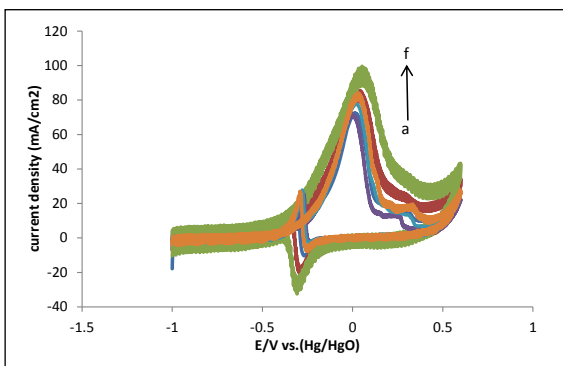
برای مقایسه آمده است.

جدول ۱ چگالی جریان و پتانسیل پیک آندی الکترودهای متفاوت از a تا f

کاتالیست	E(V) vs. Hg/HgO	j(mA/cm ²)
$Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$	۱.۳۲۸	۵۹.۰۱
CNT - $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$	۱.۳۵۵	۶۱.۴۴
Pd	-۰.۱۳۱	۱.۲۵
Pd - CNT	۰.۰۳۳	۲۵.۲۱
Pd - $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$	۰.۰۰۲	۳۵.۴۸
Pd - CNT - $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$	۰.۰۰۰	۷۰.۰۹

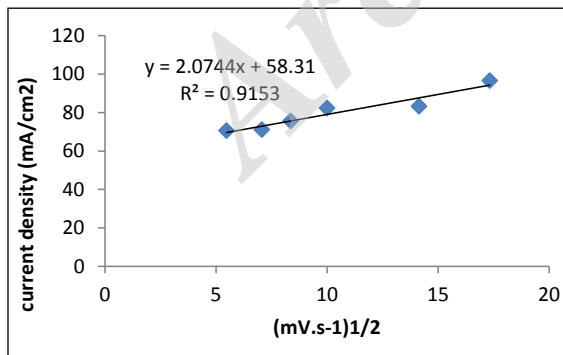
بررسی تغییر غلظت متانول بر اکسایش الکتروشیمیایی آن در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده ولتاموگرام‌های چرخه‌ای متانول در غلظت‌های متفاوت از

با توجه به شکل ۶، مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت روبش، چگالی جریان پیک اکسایش متانول افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش سرعت روبش پتانسیل پیک اکسایش متانول به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود که به دلیل ولتاژ اضافی سینتیکی است.



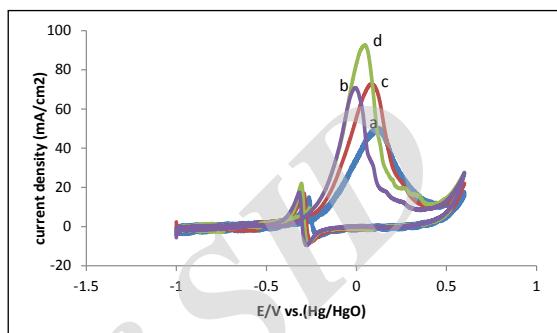
شکل ۶ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای اکسایش الکتروشیمیایی متانول با غلظت ۰.۹۶M در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی و $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، در غلظت سود ۱.۰۰ M و در سرعت روبش‌های متفاوت از a تا f
(a) $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (m) $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (c) $70 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (d) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
(e) $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (f) $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

متحنی تغییرات شدت جریان پیک آندی با جذر سرعت روبش در شکل ۷، نشان داده شده است.



شکل ۷ وابستگی تغییرات چگالی جریان پیک آندی اکسایش متانول به جذر سرعت روبش در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی و $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$

شکل ۵ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای اکسایش الکتروشیمیایی متانول با غلظت ۰.۹۶M در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی و $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، در محلول‌های سود با غلظت‌های متفاوت به ترتیب از a تا d و در سرعت روبش $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

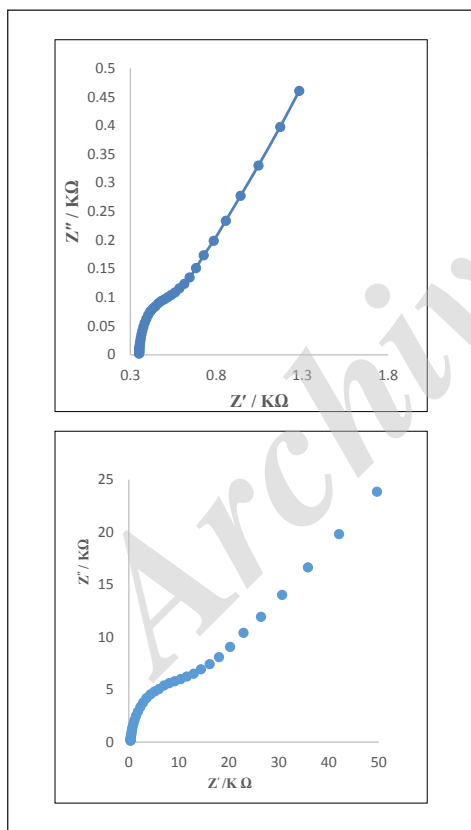


شکل ۵ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای اکسایش الکتروشیمیایی متانول با غلظت ۰.۹۶M در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی و $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، در محلول‌های سود با غلظت‌های متفاوت به ترتیب از a تا d و در سرعت روبش $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
(a) 0.25 M , (b) 0.50 M , (c) 1.00 M , (d) 1.50 M

بررسی تغییر سرعت روبش بر اکسایش الکتروشیمیایی متانول در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی و $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ در محلول سود ۱.۰۰ M در سرعت‌های روبش متفاوت $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ، 50 ، 70 ، 100 ، 200 و 300 ملاحظه شد. نتایج در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به شکل ۵، مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت روبش، چگالی جریان پیک آندی و پتانسیل پیک اکسایش متانول افزایش می‌یابد. سرعت روبش $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد زیرا در این سرعت روبش، فرصت کافی برای مهاجرت متانول به سطح الکتروکربن به میزان کافی بالاست و همچنین، سرعت انجام فرایند نیز به نسبت خوب است و استفاده از این سرعت روبش برای مطالعات بسیار معمول است.

اندازه‌گیری ایمپدانس الکتروشیمیایی

به منظور مطالعه ویژگی‌های سطح الکتروکاتود کربن شیشه‌ای روش ایمپدانس الکتروشیمیایی به کار گرفته شد. ایمپدانس الکتروشیمیایی روشی بسیار قوی برای مطالعه ویژگی‌های سطح مشترک الکتروکاتود و محلول است. شکل ۹ نمودار نایکوئیست الکتروکاتودهای کربن شیشه‌ای و کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی و نانوذرات پالادیم و نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ در محلول ۰٫۱ مولار KCl حاوی ۵ میلی مولار $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ را نشان می‌دهد. همان طور که در نمودار a مشخص است منحنی نایکوئیست برای الکتروکاتود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده از ۲ قسمت تشکیل شده است.

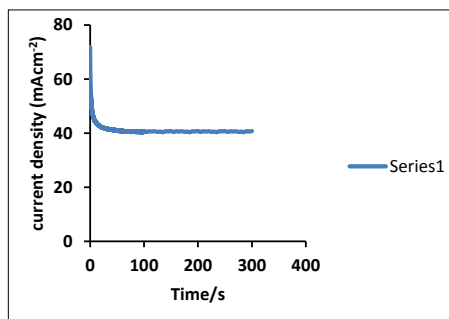


شکل ۹ نمودار نایکوئیست برای الکتروکاتود کربن شیشه‌ای (a) و الکتروکاتود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و نانوذرات پالادیم و نانوذرات $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ در محلول ۰٫۱ مولار KCl حاوی ۵ میلی مولار $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ در گستره فرکانس ۰٫۱ تا ۱۰ کیلو هرتز و دامنه ولتاژ ۲۰ میلی ولت

بر اساس شکل ۷ یک ارتباط خطی بین چگالی جریان آندی و جذر سرعت روبش با ضریب همبستگی (R^2) ۰٫۹۱۵۳ در گستره $30\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ تا $300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ مشاهده می‌شود که نشان دهنده کنترل فرایند واکنش الکتروکاتود از طریق نفوذ است. یعنی ماده الکتروفعال از طریق نفوذ به سطح الکتروکاتود می‌رسد. همچنین، از وابستگی چگالی جریان پیک آندی به سرعت روبش برای تخمین ضریب نفوذ (D) برای متانول می‌توان استفاده کرد.

نمودار کروئومپرومتری برای اکسایش الکتروشیمیایی متانول در سطح الکتروکاتود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ و نانولوله‌های کربنی و نانوذرات پالادیم

کروئومپروگرام مربوط به اکسایش متانول با غلظت ۰٫۹۶ M در سطح الکتروکاتود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی و $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ در پتانسیل ۰٫۰۰۸ V، در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود کاتالیست در ابتدا جریان بالایی را نشان می‌دهد (۷۱٫۸۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) که به دلیل مکان‌های فعال زیاد در دسترس کاتالیست است. در مراحل اولیه از آزمایش‌های کروئومپروسنجی جریان به‌طور شدیدی افت می‌کند، که این افت جریان به دلیل تولید گونه‌های حدواسط در سطح کاتالیست و اشغال مکان‌های فعال به‌وسیله گونه‌های حدواسط است. پس از افت شدید چگالی جریان، فعالیت در ۴۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع ثابت می‌شود [۱۶ تا ۱۷].



شکل ۸ نمودار کروئومپرومتری برای اکسایش الکتروشیمیایی متانول با غلظت ۰٫۹۶ M در سطح الکتروکاتود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با مخلوط نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی و $Cu_{0.2}ZnNi_{3.27}O_{5.29}$ در سرعت روبش $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ و در غلظت سود ۰٫۱۰۰ M و در پتانسیل ۰٫۰۰۸ V

الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده با استفاده از ولتاسنجی چرخه‌ای و کرنوآمپروسنجی بررسی شد. در مقایسه با الکترودهای اصلاح شده پالادیم، $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، ترکیب پالادیم و نانولوله‌های کربن، ترکیب $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ و نانولوله‌های کربن و ترکیب شده با ترکیب نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ ، پالادیم و نانولوله‌های کربن دارای جریان پیک آندی بیشتر و پتانسیل منفی تر بود. برای به دست آوردن غلظت بهینه الکتروولیت، از غلظت‌های متفاوت سود استفاده شد که در نهایت غلظت سود یک مولار انتخاب شد. در نهایت برای کاهش هزینه‌ها و صرفه‌صنعی از غلظت 0.96 M استفاده شد. چون دارای جریان آندی بالایی در ناحیه منفی (پتانسیل کم) است. به منظور بررسی سرعت روبش بهینه، الکتروود اصلاح شده در سرعت‌های روبش متفاوت مورد بررسی قرار گرفت که در نهایت سرعت روبش $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ به عنوان سرعت بهینه در نظر گرفته شد.

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان برای حمایت مالی بسیار سپاسگزاریم.

بخش اول شامل نیم دایره‌ای در فرکانس‌های بالا، که مشخص کننده محدوده انتقال بار و قطر آن برابر با مقاومت انتقال بار (RCT) و بخش دوم از منحنی نایکوئیست یک خط مستقیم در فرکانس‌های پایین را نشان می‌دهد که ناشی از محدودیت‌های انتقال جرم است. نرم افزار Nova برای فیتینگ داده‌های ایمپدانس الکتروشیمیایی و مدار معادل راندلس، به عنوان مدار معادل انتخاب شد. مقادیر مقاومت انتقال بار برای الکتروود گلسی اصلاح نشده و اصلاح شده به ترتیب 5900 و 260 اهم به دست آمد.

کاهش چشمگیر مقاومت انتقال بار برای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و نانوذرات پالادیم و نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ به دلیل حضور نانولوله کربنی چند دیواره با رسانایی بالاتر و خاصیت کاتالستی نانوذرات پالادیم و نانوذرات $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ است.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی اصلاح الکتروود کربن شیشه‌ای با استفاده از $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ انجام شد و برای اندازه‌گیری اکسایش الکتروشیمیایی متانول مورد استفاده قرار گرفت. رفتار

مراجع

- [1] Bahrami, H.; Fghri, A.; J. Power Sources, 230, 303-320, 2013.
- [2] Sading, A. M.; Desing and Fabrication of a Direct Methanol Proton Exchange Membrane Fuel Cell and Test Station. PhD Dissertation, Department of Chemistry and Chemical Engineering: Royal Military College of Canada, Kingston, 2000.
- [3] Hoogers, G.; Fuel Cell Tecnology Handbook; CRC Press: Boca Raton, 2003.
- [4] Deplanche, K.; Woods RD.; Mikheenko IP.; Sockett RE.; and Macaskie LE.; Biotech and Bioeng, 1, 873-880, 2008.
- [5] Humphries, AC.; Nott, KP.; Hall, LD.; and Macaskie, LE.; Biotechnol Lett, 26, 1529–1532, 2004.
- [6] Gerick, M.; and Pinches, A.; Hydro, 83, 132-140, 2006.
- [7] Du, Y.; Luo, X.-L.; Xu, J.-J.; Chen, H.-Y.; Bio-electrochemistry, 70, 342–347, 2007.
- [8] Guibal, E.; Prog. Polym. Sci., 30, 71–109, 2005.
- [9] Douvartzides, S.; Tasiakaras, P.; Journal of Solid State Ionics, 136-137, 849-855, 2000.
- [10] Lan, A.; Mukasyan, A.S.; Ind. Eng. Chem. Res., 47, 8989–8994, 2008.

- [11] Ekrami-Kakhki, M.; Khorasani-Motlagh, M.; Noroozifar, M.; Journal of Applied Electrochemistry, 41, 527-534, 2011.
- [12] Khaleghian-Moghadam, R.; Noroozifar, M.; Khorasani-Motlagh, M.; Ekrami-Kakhki, M.; Journal of Solid State Electrochem, 17, 643-654, 2013.
- [13] Selvaraj, V.; Vinoba, M.; Alagar, M.; Journal of Colloid and Interface Science, 322, 537-544, 2008.
- [14] Khorasani-Motlagh, M.; Noroozifar, M.; Ekrami-Kakhki, M.; Journal of hydrogen energy, 36, 11554-11563, 2011.
- [15] Noroozifar, M.; Khorasani-Motlagh, M.; Ekrami-Kakhki, M.; Khaleghian-Moghadam, R.; Journal of Power Sources, 248, 130-139, 2014.
- [16] Wang, Q.; Liao, Y.; Zhang, H.; Li, J.; Zhao, W.; Chen, Sh.; Journal of Power Sources, 292, 72-77, 2015.
- [17] Peng, Ch.; Hu, Y.; Liu, M.; Zheng, Y.; Journal of Power Sources, 278, 69-75, 2015.
- Safarpour, M., Hanifehpour, Y., Joo, S.W., Applied Catalysis A: General, 488, 160-170, 2014.

Preparation and characterization of nanoparticle $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ by co-precipitation method and its application in fuel cells

V. Charizehi¹, H. Saravani^{2,*} and M. Noroozifar³

1. MSc student in Applied Chemistry, Chemistry Department, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
2. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Chemistry Department, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
3. Prof. of Physical Chemistry, Chemistry Department, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Received: June 2017, Revised: August 2017, Accepted: September 2017

Abstract: Nanocrystalline powder ($\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$) was prepared by co-precipitation method. The electrochemical activity of nanoparticles ($\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$) alone in comparison with the combination of carbon nanotubes and palladium nanoparticles for methanol electrochemical oxidation were investigated. The effects of some factors, such as scan rate, methanol, and electrolyte concentration were studied. According to the results, the current density and charge amount of the electrochemical oxidation of methanol on glassy carbon electrode modified by $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ and carbon nanotubes and palladium nanoparticles have better efficiency. The CV curves on the GC/Pd- $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$ -CNT electrode in 0.96 M methanol and 1M NaOH at various sweeping rate in the range of 25-300 mVs^{-1} were recorded. The linear relationship between the square root of the scan rate and peak current density estimates the control of the methanol oxidation via the mass transport of the methanol.

Keywords: Nanocatalyst, $\text{Cu}_{0.2}\text{ZnNi}_{3.27}\text{O}_{5.29}$, direct methanol fuel cell, Cyclic voltammetry, Methanol oxidation