

بررسی کارایی نانوذرات پلاتین بر بستر چندسازه گرافن و کبالت اکسید به عنوان الکتروکاتالیست مقاوم در برابر نفوذ متانول در پیل‌های سوختی متانولی

منیره فرجی^{۱*}، پیروز درخشی^۲، کامبیز تحویل‌داری^۳ و زهره یوسفیان^۴

- ۱- استادیار شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۲- استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۳- دانشیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۴- استادیار شیمی، مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: اسفند ۱۳۹۵، بازنگری: مرداد ۱۳۹۶، پذیرش: آذر ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش سنتز نانوذرات پلاتین بر بستر ترکیب نانوصفحات گرافن و کبالت اکسید به عنوان الکتروکاتالیست الکترودهای گازی نفوذی پیل‌های سوختی با روش ساده آب‌گرمایی گزارش شده است. ساختار کاتالیست سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس شناسایی و ساختار سطح آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد. همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که بستر تهیه شده دارای ساختار متخلخل بوده که به نفوذ واکنشگرها به سطح الکتروکاتالیست کمک شایانی می‌کند. بررسی‌های الکتروشیمیایی نمونه‌ها با ولتاموگرام‌های چرخه‌ای و روبش خطی پتانسیل انجام شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست ساخته شده به دلیل سطح مؤثر بالا و ساختار متخلخل فعالیت الکتروکاتالیستی بالایی نسبت به کاتالیست تجاری پلاتین بر بستر کربن و پلاتین بر بستر گرافن برای واکنش کاهش اکسیژن در کاتد پیل‌های سوختی متانولی از خود نمایش می‌دهد. همچنین، پایداری این کاتالیست نسبت به نفوذ متانول نسبت به نمونه تجاری کاتالیست پلاتین بر بستر کربن بالاتر است.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی، گرافن، کاهش اکسیژن، نانوذرات پلاتین، اکسید کبالت

مقدمه

در طی یک واکنش الکتروشیمیایی در دماهای پایین در حدود (۶۰ تا ۹۰°C) برای تبدیل انرژی الکتروشیمیایی به انرژی الکتریکی بدون آلودگی استفاده می‌کنند. جذابیت این فناوری در زیست‌سازگار بودن و همچنین، بازدهی بالای آن در تبدیل انرژی، در مقایسه با فناوری‌های تبدیل انرژی مانند موتورهای درون‌سوز است. امروزه دو نوع از پیل‌های سوختی بسیاری امید زیادی برای

پیل‌های سوختی غشاء تبادل پروتون^۱ یکی از مبدل‌های تمیز انرژی هستند که می‌توانند در آینده سهم قابل‌توجهی را در توسعه پایدار داشته باشند. پیل‌های سوختی بسیاری از هیدروژن یا هیدروکربن‌ها به عنوان سوخت و هوا و یا اکسیژن به عنوان اکسیدان استفاده می‌کنند [۱ و ۲]. از این واکنشگرها

1. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM)

امروزه برای جلوگیری از این مشکل راهکارهای متفاوتی پیشنهاد شده است. برای مثال، به آلیاژ کردن پلاتین با ناچور اتم‌هایی^۳ مانند Fe، Co و Ni و یا استفاده از مواد گوناگون در بستر کاتالیست به دلیل تأثیرات متقابل بین ذرات فلزی کاتالیست و پایه آن می‌توان اشاره کرد. انتخاب یک پایه کاتالیست مناسب یکی از معیارهای کلیدی مؤثر بر کارایی کاتالیست‌ها است. کربن به صورت گسترده به عنوان پایه کاتالیستی ذرات پلاتین و به منظور کاهش میزان بارگیری پلاتین در ساخت کاتالیست‌ها به کار می‌رود [۹ تا ۱۲]. در سال‌های اخیر انواع متفاوتی از کربن‌ها مانند نانولوله‌های کربنی تک دیواره^۴، نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۵، نانوفیبرهای گرافیتی و نانوکپسول‌های چندتایی^۶ به عنوان بستر کاتالیست‌های پیل سوختی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۳ تا ۱۸]. هدف از استفاده از این مواد تأمین مساحت سطح بالا برای پراکندگی ذرات پلاتین و همچنین، رسانایی الکتریکی بالاست، اما وجود محدودیت‌هایی برای دوده^۷ از جمله مقدار عمر مفید دوده ناشی از تغییرات ریختی^۸ در طول مدت کارکرد که موجب تجمع ذرات کاتالیست و کاهش عملکرد آن می‌شود و همچنین، نیاز به پایه‌ای که مانع از مسمومیت پلاتین با کربن مونواکسید شود. زمینه پژوهش برای بسترهای جدید کاتالیستی را جذاب کرده است [۱۹]. از این رو گرافن به عنوان یک بستر دوبعدی زمینه جدیدی از مطالعات را به روی پژوهشگران گشوده چراکه ارزان بودن و عدم نیاز به مراحل عامل‌دار کردن، مراحل سنتز و در نتیجه هزینه‌های آن را کاهش داده است چراکه گرافن اکسید دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار فراوانی است که نانوذرات پلاتین بر اثر برهم‌کنش با این گروه‌ها به راحتی بر سطح گرافن جذب می‌شوند [۲۰ تا ۲۲]. همچنین، مطالعات اخیر نشان داده است که افزایش یک ناچور اتم مانند کبالت در بستر کاتالیست مقاومت کاتالیست را در کاتد نسبت به نفوذ و اکسایش متانول افزایش داده و مانع افت پتانسیل می‌شود [۲۱ و ۲۳]. از این رو، در این پژوهش نانوذرات پلاتین بر بستر چندسازه گرافن و کبالت اکسید آرایش یافته تهیه شده و به عنوان کاتالیست برای واکنش کاهش اکسیژن به کار می‌رود [۲۴ و ۲۵].

تجاری شدن دارند. بیشترین کاربرد پیل‌های سوختی بسیاری با سوخت H_2 می‌تواند برای جایگزینی با موتورهای احتراقی درون سوز باشد و پیل‌های سوختی متانولی که پتانسیل بالایی برای استفاده در وسایل الکترونیکی قابل حمل را دارند [۳]. در خصوص پیل‌های سوختی بسیاری با سوخت H_2 و متانول، بزرگ‌ترین چالش برای تجاری شدن، قیمت بالا، طول عمر و پایداری پایین آن‌هاست. قیمت بالا و طول عمر پایین در این پیل‌ها به طور عمومی به الکتروکاتالیستی که واکنش‌های الکتروشیمیایی را در کاتد و آند پیل سوختی پیش می‌برد، بستگی دارد. در این دوره، مهم‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در پیل‌های سوختی، کاتالیست‌هایی با ساختار مبتنی بر پلاتین (Pt) است. به دلیل قیمت بالا و کمبود پلاتین در طبیعت، کاهش بارگذاری Pt از ۰.۶ تا $0.8 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ به $0.15 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ یکی از مهم‌ترین راهبردهای پژوهش‌ها در زمینه پیل‌های سوختی است [۴ و ۵]. آلیاژ کردن پلاتین با سایر فلزات، از جمله تلاش‌ها در این زمینه است [۶ و ۷]. در خصوص پیل سوختی متانولی^۱، کارایی سل به طور معمول از پیلی که با سوخت H_2 کار می‌کند، کم‌تر است، به همین جهت میزان بارگذاری پلاتین نیز به خاطر کندی واکنش اکسایش متانول بالا است. برای تجاری‌سازی DMFC مجموع بارگذاری پلاتین در مجموعه الکترو-غشا^۲ (MEA) یعنی کاتد و آند باید از ۲ تا $8 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ به مقدار کم‌تر از $1 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ برسد [۵]. اما، توسعه‌ی بیشتر پیل‌های سوختی متانولی هنوز با یک سری از چالش‌های تکنیکی مواجه است. از جمله این چالش‌ها عبور متانول از سمت آند به سمت کاتد است که مهم‌ترین چالش است. بنابراین، نفوذ متانول از طریق غشاء موجب افت بازده و کاهش ولتاژ پیل سوختی به دلیل اکسایش متانول در قسمت کاتد شده، که این عمل به عنوان مهم‌ترین مسأله در کارایی پیل‌های سوختی متانولی مستقیم مطرح شده است [۸]. در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم، وقتی پلاتین به عنوان کاتالیست کاتدی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بعضی از مشکلات که ناشی از عبور متانول از قسمت آند است، منجر به ایجاد پتانسیل مخلوط در قسمت کاتد می‌شود [۸].

1. Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) 2. Membrane electrode assembly 3. Heteroatom 4. Single wall carbon nanotube
5. Multi wall carbon nanotube 6. Stack nanocapsule 7. Carbon balck 8. morphological

بخش تجربی

سنتر کاتالیست‌های موردنظر

جدول ۱ مشخصات کاتالیست‌های تهیه‌شده و الکترودهای مربوط در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱ مشخصات کاتالیست‌های تهیه‌شده و الکترودهای مربوط

نام الکتروده	مشخصات	نام کاتالیست
GDE1	پلاتین بر بستر دوده	Pt/C(ETek)
GDE2	پلاتین بر بستر گرافن- کبالت اکسید	Pt/CoO-GNS
GDE3	پلاتین بر بستر گرافن	Pt/GNS

سنتر بستر کاتالیست

گرافیت اکسید به روش هومر^۲ تهیه شد [۲۶]. گرافیت اکسید از مخلوط ۵ گرم پودر گرافیت، ۱/۲ لیتر سولفوریک اسید غلیظ ۲/۵ گرم سدیم نیترات در یک بالن مخلوط شده و دمای بالن تا صفر درجه سانتی‌گراد پایین آورده شد. در حال هم‌زدن شدید این مخلوط، ۱۵ گرم پتاسیم پرمنگنات به آن افزوده شد. سرعت افزایش پرمنگنات طوری بود که دمای ظرف به بالاتر از ۳۵°C نرسید. سپس حمام یخ جابه‌جا و دمای واکنش تا ۳۵°C بالا برده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگاه‌داشته شد. پس از حدود ۲۰ دقیقه یک خمیر قهوه‌ای مایل به خاکستری تولید شد. پس از ۳۰ دقیقه، ۲۰۰ میلی‌لیتر آب به آرامی و به تدریج به مخلوط افزوده شد. در این حالت دمای واکنش تا ۹۸°C بالا برده شد. واکنش به مدت ۱۵ دقیقه در این دما نگاه‌داشته شد. سپس ۷۰۰ میلی‌لیتر آب و در نهایت آب اکسیژنه ۳٪ به ظرف افزوده شد تا پرمنگنات اضافی واکنش نداده به دی‌اکسید منگنز بی‌رنگ تبدیل شود. افزایش آب اکسیژنه تا زمانی ادامه داده شد که دیگر محلول از حالت جوش زدن افتاده باشد. فرآورده یک ماده زردرنگ است. فرآورده صاف و با آب مقطر شسته شد. شستشو آن قدر ادامه یافت تا pH به ۷ برسد. فرآورده در آن خلاء در ۸۰°C به مدت ۷۲ ساعت خشک شد. همچنین، ۸۰/۷ میلی‌گرم نمک CoCl_2 به ۱۵ میلی‌لیتر محلول GO با غلظت 2 mg lit^{-1} افزوده و پس از اختلاط کامل در اتوکلاو به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۷۰°C قرار داده شد. پس از پایان واکنش فرآورده به دست آمده که چندسازه GO-CoO بود، شسته و در آن خشک شد [۲۶ تا ۲۸].

۵۰ میلی‌لیتر از محلول H_2PtCl_6 با غلظت 0.077 M در اتیلن گلیکول به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱:۱ آب و اتیلن گلیکول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض همزن فراصوت^۳ با توان ۲۵ وات قرار داده شد تا گرافیت اکسید تهیه‌شده با امواج فراصوت به گرافن اکسید ورقه ورقه شده^۴ تبدیل شود [۲۹] و [۳۰]. سپس این محلول به دو قسمت تقسیم و به ۲ بالن جداگانه که یکی حاوی ۵۰ میلی‌گرم GO و دیگری حاوی ۵۰ میلی‌گرم $(50 \text{ wt. \%})\text{GO}-(50 \text{ wt. \%})\text{CoO}$ بود، افزوده شد. هرکدام از مخلوط‌ها را به مدت ۴۵ دقیقه با همزن فراصوت مخلوط، سپس هر مخلوط به مدت ۲۴ ساعت تحت اتمسفر آرگون در دمای ۱۰۰°C بازروانی شد. پس از آن مخلوط‌ها صاف و فرآورده جمع‌آوری و شسته شد. سپس به مدت ۴۸ ساعت در آن خلاء در دمای ۸۰°C خشک شد [۲۳].

ساخت الکترودها

لا به نفوذ

برای ساخت لایه‌ی نفوذ، یک مخلوط ۳۰٪ wt از محلول تفلون و ۷۰٪ wt ولکان در مخلوط آب و ۲- پروپانول به مدت ۳۰ دقیقه با دستگاه همزن فراصوت برای به‌دست آوردن محلولی همگن هم‌زده شد. این محلول همگن سپس روی کربن کاغذی (Toray)(TGPH-0120T) قرار داده شد. الکترودهای تهیه‌شده در

1. Merck

2. Hummer

3. Ultrasonic probe

4. Exfoliated graphene oxide (GO)

دستگاه پتانسیو استات ارتباط الکتریکی داشت. الکترولیت، محلول سولفوریک اسید ۰.۵ مولار، الکتروود مرجع الکتروود Ag/AgCl با محلول KCl اشباع (شرکت آذر الکتروود) و الکتروود کمکی از جنس ورقه پلاتینی با مساحت 1 cm^2 بود. آزمایش‌ها با دستگاه پتانسیو استات - گالوانو استات (AutoLab) انجام گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

مطالعه پراش پرتو ایکس

برای بررسی تشکیل نانوذرات پلاتین بر بستر کربن‌ها و همچنین تعیین اندازه ذرات تشکیل شده، الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های سنتز شده به دست آمد. شکل ۱-الف الگوی XRD نمونه‌های کاتالیست سنتز شده بر بستر پلاتین را نشان می‌دهد. پیک (۰۰۲) مربوط به گرافن است و پیک‌های (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۲۰۰) مربوط به بلورهای پلاتین است. این نتایج نشان می‌دهد که پلاتین با موفقیت بر بستر گرافن احیا شده است. میانگین اندازه ذرات پلاتین با استفاده از پهنای پیک (۱۱۱) و رابطه دبای شرر، $L=0.9\lambda/\beta 1/2\cos\theta$ به دست آمد، که در آن λ نشان‌دهنده طول موج پرتو ایکس، θ نشان‌دهنده زاویه در موقعیت بیشینه پیک؛ β نشان‌دهنده پهنای پیک در نصف ارتفاع (برحسب رادیان) است. میانگین اندازه ذرات به دست آمده برای نمونه‌های Pt/GNS و Pt/CoO-GNS ۲ نانومتر بوده که از اندازه ذرات کاتالیست تجاری Pt/C (Etek) به دست آمده (از ۳/۵ تا ۴ نانومتر) که با مقادیر گزارش شده در منابع تطابق دارد [۳۱ و ۳۲]، کوچک‌تر بوده و نشان می‌دهد که به دلیل سطح بالای گرافن توزیع ذرات پلاتین در بستر گرافن نسبت به دوده بهتر صورت گرفته است [۳۳].

بررسی ساختار سطح الکتروودها

برای ریخت‌شناسی نمونه‌ها، تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی از سطح گرافن و کاتالیست سنتز شده به عمل آمد. شکل‌های ۱-ب و ۱-ج این تصاویر را نشان می‌دهند. همان‌طور

آون در دمای 120°C به مدت یک ساعت و در نهایت در دمای 300°C به مدت ۳۰ دقیقه در کوره قرار داده شد. مقدار بارگذاری لایه نفوذ در هر الکتروود در 1 mg cm^{-2} ثابت نگاه داشته شد.

لایه کاتالیست

برای تهیه ۳ الکتروود گازی نفوذی، لایه‌های کاتالیست روی این لایه‌های گازی نفوذی قرار داده شدند. جوهر لایه کاتالیست شامل ۹/۷۵ میلی‌گرم الکتروکاتالیست‌های تولید شده و ۷۸ میلی‌گرم نفیون ۵٪ (۲۱۸) (خریداری شده از شرکت الدرچ) و مقدار ۱/۵ میلی‌لیتر از محلول آب مقطر و ایزوپروپیل الکل به نسبت حجمی ۱ به ۲ در یک بوتله ریخته و چند قطره گلیسرین به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت با توان ۳ وات قرار داده شد. پس از این که مخلوط به‌طور کامل یکنواخت شد، جوهر به دست آمده با استفاده از روش خلاء به روی لایه نفوذ منتقل شد. وزن لایه کاتالیست برای رسیدن به بارگذاری 1 mg cm^{-2} ۰/۱۵ پلاتین کنترل شد. پس از هر مرحله انتقال، الکتروود در دمای 80°C به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد و در نهایت پس از به وزن رسیدن الکتروود در این دما، الکتروود را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 120°C به منظور پخت نفیون قرار داده شد (دمای شیشه‌ای نفیون 125°C بود). [۳۲]. به منظور آماده‌سازی الکتروود کربن شیشه‌ای برای آزمایش ولتامتری چرخه‌ای، الکتروود کربن شیشه‌ای پیش از هر آزمایش به‌طور کامل صیقل داده شد. ۸ میکرولیتر از محلول کاتالیست تهیه شده بر روی کربن شیشه‌ای قرار داده و مقدار بارگذاری فلز در 0.1 mg cm^{-2} ثابت نگاه داشته شده است.

بررسی الکتروشیمیایی

برای بررسی کارایی الکتروودهای ساخته شده و عملکرد آن‌ها، آزمایش‌های الکتروشیمیایی در یک سامانه سه الکتروودی انجام شد. الکتروود گاز نفوذی در داخل یک نگاه‌دارنده تفلونی قرار گرفت که امکان جریان گاز با سرعت مشخص به پشت الکتروود امکان‌پذیر بود. افزون بر این، الکتروود با یک رابط گرافیتی با

نتایج بررسی‌های الکتروشیمیایی

مقایسه منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده که بر روی الکتروکربن شیشه‌ای نشانده شده است، در محلول ۰٫۵ M H₂SO₄، تحت اتمسفر نیتروژن و در محدوده پتانسیلی ۲ تا ۲٫۵ ولت نسبت به Ag/AgCl در شکل ۲-الف نشان داده شده است. چگالی‌های جریان در ناحیه جذب و واجذب هیدروژن برای الکتروکاتالیست Pt/CoO-GNS نسبت به دو کاتالیست دیگر Pt/GNS و Pt/C بزرگ‌تر است. با استفاده از این ولتاموگرام‌ها، سطح فعال الکتروشیمیایی و با استفاده از معادله ۱ محاسبه می‌شود [۳۴].

$$ECSA (m^2 gr^{-1}) = \frac{Q_H * 10^{-4}}{L_{Pt} * 210} \quad (1)$$

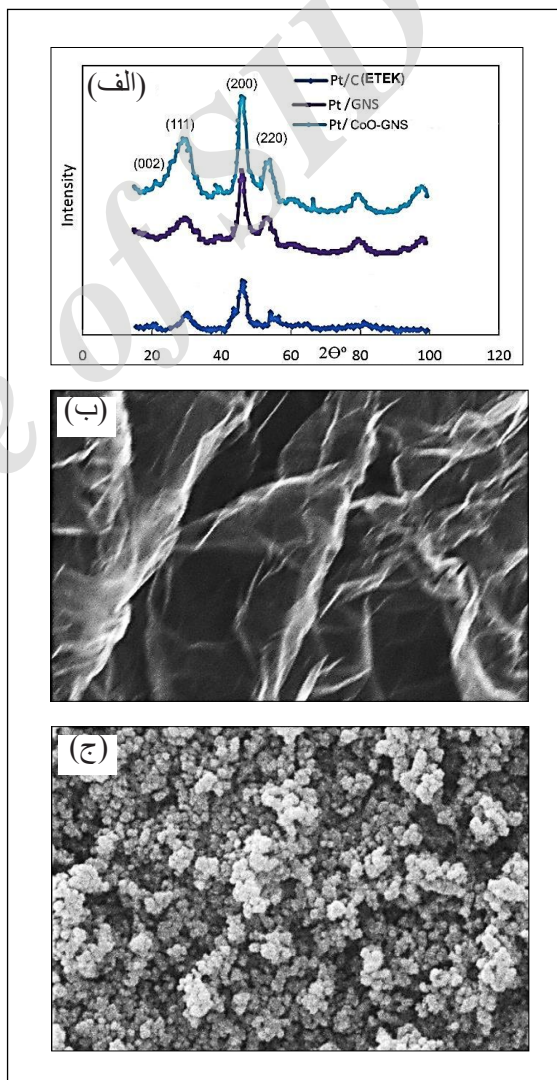
در این معادله QH با واحد (μC cm⁻²) میانگین مقدار بار الکتریکی مبادله شده در جذب (Q) و واجذب هیدروژن (Q⁺) در مکان‌های پلاتین، L_{Pt} با واحد (g cm⁻²) مقدار پلاتین بارگذاری شده در سطح الکتروکاتالیست و عدد ۲۱۰ با واحد (μC cm⁻²) معرف مقدار بار الکتریکی موردنیاز برای اکسایش تک لایه‌ای از هیدروژن در سطح پلاتین است.

نتایج به‌دست آمده با استفاده از سطح زیر منحنی ولتاموگرام سطح فعال الکتروشیمیایی (EAS) (جدول ۲) نشان می‌دهد که الکتروکاتالیست Pt/CoO-GNS سطح فعال‌تری برای جذب و واجذب هیدروژن دارد که ناشی از سطح مؤثر بالای بستر کاتالیست چندسازه‌ای در اثر ممانعت کبالت اکسید از چسبندگی صفحات گرافن و کاهش سطح مؤثر است.

فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست‌های آماده‌شده برای واکنش کاهش اکسیژن در محلول سولفوریک اسید ۰٫۵ M در محلول اشباع‌شده از اکسیژن با روبش خطی پتانسیل با سرعت روبش ۰٫۱ mV s⁻¹ ارزیابی شد (شکل ۲-ب). به دلیل سینتیک کند واکنش کاهش اکسیژن، داده‌های سینتیکی با استفاده از معادله تافل (معادله ۲) به‌دست آمده است [۳۵].

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2)$$

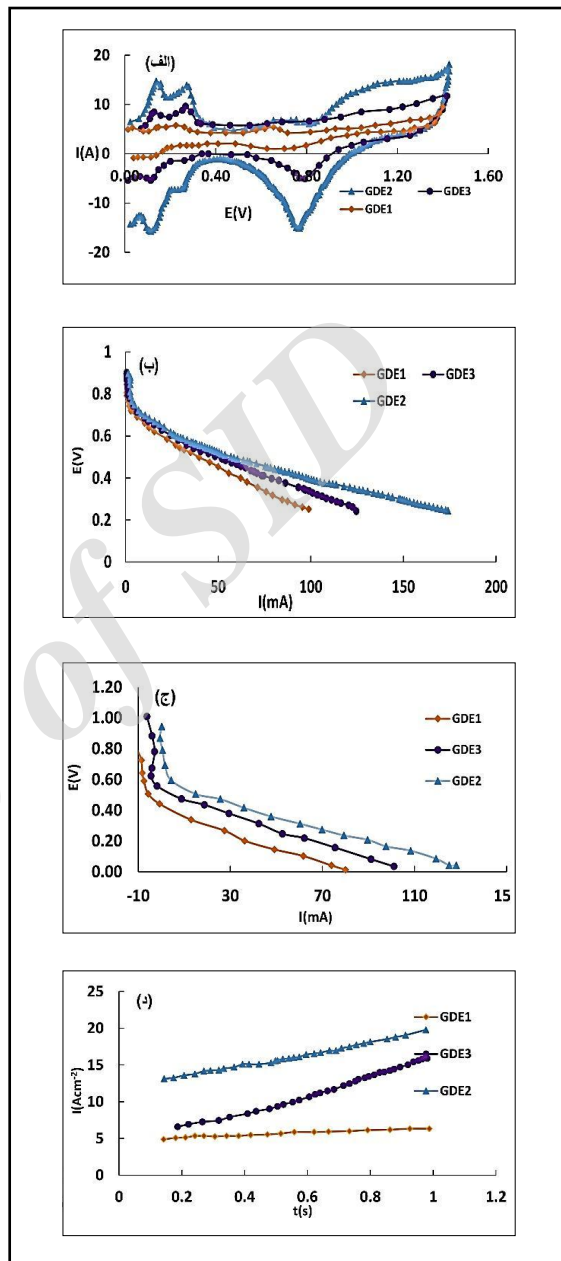
که در شکل ۱-ب مشاهده می‌شود گرافن می‌تواند به‌عنوان بستری وسیع و مناسب برای نشستن نانوذرات Pt عمل کند. این امر، سبب افزایش برهم‌کنش بین نانوذرات Pt با گرافن و انتقال سریع و مؤثر بار بین آن‌ها می‌شود. در شکل ۱-ج مشاهده می‌شود که ذرات پلاتین به‌طور یکنواخت بر بستر گرافن توزیع شده و همچنین وجود نانوذرات کبالت اکسید باعث ایجاد تخلخل و حفره‌هایی در سطح شده است که عبور گاز را تسهیل می‌کند.



شکل ۱ (الف) الگوی XRD کاتالیست‌های سنتز شده، (ب) تصویر SEM نانوصفات گرافن، (ج) تصویر نانوذرات پلاتین بر بستر گرافن و کبالت اکسید

که در آن $\eta (=E-E_{ocv})$ تانسیل مازاد، R ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق، α ضریب انتقال، i_0 چگالی جریان تبدلی، n تعداد الکترون‌ها و F ثابت فاراده است. تمام چگالی‌های جریان در معادله ۱ نسبت به مساحت واقعی الکتروود کار محاسبه شده است. در همه‌ی منحنی‌های قطبش^۱، دو ناحیه تافلی در چگالی جریان پایین^۲ (LCD) و چگالی جریان بالا^۳ (HCD) مشاهده شده است. انتقال از ناحیه LCD به ناحیه HCD در ارتباط با گونه‌های OH جذب شده بر روی سطح پلاتین در پتانسیل‌های بالاست. چگالی جریان تبدلی از طریق برون‌یابی بخش‌های خطی نمودار تافلی محاسبه شده است (شکل ۲-ب). با وجود تغییر در شیب‌های تافلی، مرحله تعیین‌کننده سرعت در هر دو ناحیه LCD و HCD یکسان و واکنش انتقال الکترون در آنجا روی می‌دهد [۳۵]. بنابراین، مقدار n در معادله ۱ برابر یک است.

همان‌طور که در مقادیر جدول ۲ مشاهده می‌شود مقدار چگالی جریان مبادله برای الکتروود GDE3-GDE2 که شامل Pt/GNS و Pt/CoO-GNS است به‌طور قابل‌توجهی نسبت به GDE1 که شامل الکتروکاتالیست تجاری پلاتین است، بالاتر است. دلیل این بهبود در وضعیت کارایی این الکتروودها را می‌توان به افزایش منطقه سه‌فازی واکنش^۴ بر اثر افزایش سطح‌فعال الکتروشیمیایی پلاتین در بستر گرافن نسبت داد. همان‌طور که در منحنی‌های قطبش مشاهده می‌شود مقدار جریان در ناحیه قطبش غلظتی برای الکترودهایی با پایه گرافنی بالاتر است. در نتیجه افزایش غلظت واکنشگرها در سطح کاتالیست، به دلیل بهبود وضعیت تخلخل پایه کاتالیست در گرافن، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. وجود تخلخل‌هایی با اندازه مزو موجب تسریع در دسترسی در انتقال آب و در نتیجه انتقال پروتون‌ها و وجود تخلخل‌های میکروبی انتقال گازها به سطح واکنشگرها را افزایش می‌دهد و موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود. تفاوت در میزان کارایی الکترودهای GDE2، GDE1، و GDE3 به تفاوت در ساختار میکروبی پایه‌های گرافنی مربوط می‌شود. از این‌رو، پایه کربنی نقش مهمی در تعیین میزان کارایی الکتروود دارد.



شکل ۲ (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکاتالیست‌ها با بارگذاری پلاتین $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ در حضور سولفوریک اسید 0.5 M در دمای اتاق، تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت روبش 50 mV s^{-1} ، (ب) ولتاموگرام‌هایی با روبش خطی برای الکتروکاتالیست‌ها در غیاب متانول و در حضور محلول متانول 0.1 M ، (ج) سولفوریک اسید 0.5 M اشباع شده از اکسیژن و با سرعت روبش 1 mV s^{-1} و نمودارهای i در مقابل $t^{-1/2}$ الکتروکاتالیست‌ها در حضور سولفوریک اسید 0.5 M

1. Polarization 2. Low density 3. High current density

4. Three-dimensional reaction zone

جدول ۲ عامل‌های سینتیکی به‌دست آمده از منحنی‌های قطبش

b ($mVdec^{-1}$)	$i_0 \times 10^{-4}$ (Acm^{-2})	$(D^{\frac{1}{2}} \times C^*) 10^{-8}$ ($molcm^2s^{-1/2}$)	$ECSA$ ($m^2gr_{Pt}^{-1}$)	GDE
۸۳,۰۰	۵,۶۰	۱۱/۶۴	۷۰,۰۰	GDE1
۷۸,۰۰	۷,۷۵	۱۵,۵۰	۸۶,۰۰	GDE2
۸۶,۰۰	۶,۴۰	۱۲,۰۰	۷۷,۰۰	GDE3

کبالت اکسید و بستر متخلخلی که فراهم می‌کند در افزایش نفوذ اکسیژن به سطح نقش بسزایی دارد و مانع از ایجاد قطبش غلظتی و افت پتانسیل می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سنتز نانوذرات پلاتین بر بستر هیبرید گرافن و کبالت اکسید با روش ساده و مقرون‌به‌صرفه آب‌گرمایی و کارایی آن برای واکنش کاهش اکسیژن در پیل‌های سوختی متانولی گزارش شده است. مقایسه مقاومت این کاتالیست در مقابل نفوذ متانول با کاتالیست پلاتین بر بستر گرافن خالص و نانوذرات پلاتین تجاری بر بستر دوده، نشان می‌دهد که استفاده از گرافن به‌عنوان پایه کاتالیست سطح مؤثر بالاتری برای ذرات پلاتین فراهم می‌کند که موجب تماس مؤثر ذرات پلاتین با واکنشگرها، افزایش منطقه سه‌فازی، انتقال مناسب الکترون و کاهش اضافه ولتاژ سینتیکی واکنش می‌شود. حضور کبالت اکسید به‌عنوان عامل ایجاد فاصله بین صفحات گرافن بوده و مانع از بهم پیوستن مجدد صفحات گرافن می‌شود. نقش دیگر آن ایجاد یک بستر متخلخل برای نفوذ اکسیژن، کاهش مقاومت انتقال جرم و در نتیجه جلوگیری از قطبش غلظتی است. در نهایت مهم‌ترین نقش کبالت اکسید جلوگیری از انجام واکنش مزاحم اکسایش متانول و افت پتانسیل الکتروکاتود است.

همچنین، به‌منظور بررسی مقاومت کاتالیست‌ها در برابر نفوذ متانول که از ناحیه آند به کاتد در پیل‌های سوختی متانولی رخ می‌دهد و منجر به افت پتانسیل پیل می‌شود [۳۶]، منحنی‌های قطبش برای الکتروکاتالیست مورد مطالعه در محلول متانول ۱ M و سولفوریک اسید ۰.۵ M اشباع‌شده از اکسیژن به‌دست آمد که در شکل ۲-ج نشان داده شده است. واکنش کاهش اکسیژن در حضور متانول بر روی الکتروکاتالیست Pt/C و Pt/GNS پتانسیل مازادی حدود ۲۳۰ mV را نشان داده است. این افزایش در پتانسیل مازاد به‌خاطر واکنش رقابتی بین واکنش کاهش اکسیژن و واکنش اکسایش متانول روی این الکتروکاتالیست است، اما در منحنی قطبش الکتروکاتالیست‌های Pt/CoO-GNS در محلول متانول جریان آندی مشاهده نشده و این نشان می‌دهد که الکتروکاتالیست Pt/CoO-GNS فعالیت الکتروکاتالیتیکی ویژه‌ای نسبت به واکنش اکسایش متانول^۱ ندارد و حضور کبالت اکسید مانع از واکنش مزاحم اکسایش متانول در کاتد و کاهش کارایی آن برای واکنش کاهش اکسیژن می‌شود.

برای بررسی مقدار نفوذ اکسیژن در سطح الکترودها از روش کروئوآمپرومتری استفاده می‌شود و با استفاده از معادله کاترل (معادله ۳) ضریب نفوذ اکسیژن در الکترودها به‌دست می‌آید.

$$i = nFAD^{1/2} (\pi t)^{1/2} C^* \quad (3)$$

مقادیر ضریب نفوذ به‌دست آمده (جدول ۲) نشان می‌دهد که

مراجع

[1] Kheirmand, M.; Gharibi H.; Abdullah Mirzaie, R.; Faraji, M.; Zhiani, M.; J Power Sources

169(2), 327-33, 2007.

[2] Gharibi, H., Faraji, M., Kheirmand, M., Elec-

- troanalysis 24(12), 2354-64, 2012.
- [3] Pang, H.; Lu, J.; Chen, J.; Huang C.; Liu, B.; Zhang, X.; *Electrochim Acta.* 54(9), 2610-5, 2009.
- [4] Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.P.; Chenitz, R.; *Chemical reviews* 116, 657-3594: (6), 2016.
- [5] Zhang, J.; "PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications", Springer Science & Business Media; 2008.
- [6] Bedolla-Valdez, Z.I.; Verde-Gómez, Y.; Valenzuela-Muñiz, A.M.; Gochi-Ponce, Y.; Oropeza-Guzmán, M.T.; Berhault, G. et al.; *Electrochim Acta.* 186, 76-84, 2015.
- [7] Zhu, Z.; Bukowski, B.; Deskins, N.A.; Zhou, H.S.; *Int J Hydrogen Energy.* 40(5), 2216-24, 2015.
- [8] Wei, Y.C.; Liu, C.W.; Wang, K.W.; *Chem. Commun.* 47(43), 11927-11929, 2011.
- [9] Neergat, M.; Gunasekar, V.; Rahul, R.; *J Electroanal Chem* 658(1-2), 25-32, 2011.
- [10] Lin, C.L.; Sánchez-Sánchez, C.M.; Bard, A.J.; *Electrochemical and Solid-State Letters.* 11(8), 2008.
- [11] He, W.; Kang, Y.Y.; Li, Z.L.; Zhang, X.G.; Zou, Z.Q.; Yang, H.; Editors; *ECS Transactions*; 2010.
- [12] Cochell, T.; Li, W.; Manthiram, A.; *J Phys Chem C.* 117(8), 3865-73, 2013.
- [13] Cao, J.; Hu, Y.; Chen, L.; Xu, J.; Chen, Z.; *Int J Hydrogen Energy* 42(5), 2931-2942, 2017.
- [14] Barrett, S.; *Fuel Cells Bulletin.* 2014(12), 3, 2014.
- [15] Jin, H.; Huang, H.; He, Y.; Feng, X.; Wang, S.; Dai, L. et al.; *Journal of the American Chemical Society.* 137(24), 7588-7591, 2015.
- [16] Favaro, M.; Carraro, F.; Cattelan, M.; Colazzo, L.; Durante, C.; Sambì, M. et al.; *J Mater Chem A.* 3(27).14334-47, 2015.
- [17] Li, Y.; Zhao, Y.; Cheng, H.; Hu, Y.; Shi, G.; Dai, L. et al.; *Journal of the American Chemical Society.* 134(1), 158, 2012.
- [18] Li, Q.; Zhang, S.; Dai, L.; Li, L.S.; *Journal of the American Chemical Society.* 134(46), 18932-5, 2012.
- [19] Asteazaran, M.; Cespedes, G.; Bengió, S.; Moreno, M.S.; Triaca, W.E.; Castro Luna, A.M.; *Journal of Applied Electrochemistry* 45(11), 1187-1193, 2015.
- [20] Zhao, L.; Wang, Z.B.; Li, J.L.; Zhang, J.J.; Sui, X.L.; Zhang, L.M.; *J Mater Chem A.* 3(10).5313-20, 2015.
- [21] Zhang, X.; Yuan, W.; Duan, J.; Zhang, Y.; Liu, X.; 141, 234-7, 2015.
- [22] Yola, M.L.; Eren, T.; Atar, N.; Saral, H.; Ermiş I. *Electroanalysis.* 2015.
- [23] Faraji, M.; Gharibi, H.; Javaheri, M.; *Journal of Nanostructures* 6(2), 156-66, 2016.
- [24] Ling, T.; Yan, D-Y.; Jiao, Y.; Wang, H.; Zheng, Y.; Zheng, X.; et al.; *Nat Commun.* 7, 120, 2016.
- [25] Liang, J.; Hassan, M.; Zhu, D.; Guo, L.; Bo, X.; *J Colloid Interface Sci.* 490, 576-86, 2017.
- [26] Shahriary, L.; Athawale, A.A.; *Int J Renew Energy Environ Eng.* 2(01), 58-63, 2014.
- [27] Li, D.; Müller, M.B.; Gilje, S.; Kaner, R.B.; Wallace, G.G.; *Nat Nanotechnol* 3(2), 101-5, 2008.
- [28] Wang, Q.; Hu, W.; Huang, Y.; *Int J Hydrogen Energy* 42(9), 5899-907, 2017.
- [29] Dikin, D.A.; Stankovich, S.; Zimney, E.J.; Piner, R.D.; Dommett, G.H.; Evmenenko, G. et al.; *Nature.* 448(7152), 457-60, 2007.
- [30] Wang, G.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X.; Wang, B.; Liu, H. et al.; *The Journal of Physical*

- Chemistry C, 112(22), 8192-5, 2008.
- [31] Nassr, A.B.A.A.; Sinev, I.; Grünert, W.; Bron, M.; Appl Catal B Environ, 142, 849-60, 2013.
- [32] Ruiz-Camacho, B.; Valenzuela, M.; Perez-Galindo, J.; Pola, F.; Miki-Yoshida, M.; Alonso-Vante, N. et al.; Journal of New Materials for Electrochemical Systems 13(3),183-9, 2010.
- [33] Pandey, S.; Mishra, S.B.; Carbohydrate polymers 113, 525-31, 2014.
- [34] Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; Leddy, J.; Zoski, C.G.; "Electrochemical methods: fundamentals and applications", Wiley, New York; 1980.
- [35] Bard, A.J.; Stratmann, M.; Calvo, E.J.; "Encyclopedia of Electrochemistry, Interfacial Kinetics and Mass Transport", Volume 2, Wiley-VCh; 2003.
- [36] Golmohammadi, F.; Gharibi, H.; Sadeghi, S.; Int J Hydrogen Energy. 41(18), 7373-87, 2016.

Archive of SID

Pt nanoparticles supported on graphene/cobalt oxide as a methanol tolerant electrocatalyst in DMFC fuel cells: synthesis and performance investigation

M. Faraji^{1,*}, P. Derakhshi², K. Tahvildari³ and Z. Yousefian⁴

1. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Associate Prof. of Applied Chemistry, Chemistry Faculty, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Assistant Prof. of Chemistry, Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Received: March 2017, Revised: August 2017, Accepted: December 2017

Abstract: Here, we demonstrate the synthesis of Pt nanoparticles integrated on graphene/cobalt oxide (CoO) architecture (Pt/CoO-GNS) through a facile hydrothermal method. The synthesized catalyst was characterized by X-ray diffraction and the morphology of it was studied by scanning electron microscopy. The obtained results indicated that the sample had unique tolerable porous structure. This structure can supply sufficient mass transfer channels and plenty of active sites on Pt/CoO-GNS to assist the catalytic reaction. The synthesized Pt/CoO-GNS was prospected as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and presented comparable oxygen reduction performance with outstanding methanol resistance. In addition, the stability of this catalyst was improved in comparison with Pt/C.

Keywords: Fuel cell, Graphene, Oxygen reduction, Cobalt oxide, Pt nanoparticles