

# بررسی فعالیت کاتالیستی نانوکامپوزیت پالادیم- نانولوله های کربنی جهت الکترواکسایش متانول در پیل های سوختی و مقایسه آن با کاتالیست پلاتینی

رقیه خالقیان مقدم<sup>۱\*</sup>

۱- استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران

\*r\_khaleghianm@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۲)

## چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت پالادیم- نانولوله های کربنی- چیتوسان سنتز و با تکنیک های XRD و TEM شناسایی شد. نانوکامپوزیت سنتز شده برای اصلاح سطح الکترودهای کربن شیشه ای مورد استفاده واقع گردید. با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای، فعالیت الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست شده (GC/MWCNTs-PdNPs-CH) برای الکترواکسایش متانول در محلول ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید و ۱/۰ مولار متانول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که نانوکامپوزیت سنتز شده فعالیت بسیار بالایی جهت اکسایش متانول از خود نشان می دهد و از این رو، قابلیت استفاده به عنوان آند پیل های سوختی متانولی را داراست. اثر عوامل تجربی نظیر غلظت های متانول و الکتروولت، محدوده پتانسیل و سرعت روبش پتانسیل بر دانسیته جریان آندی و پتانسیل اکسایش متانول نیز مورد بررسی واقع شد. همچنین در مقایسه فعالیت الکتروشیمیایی نانوکاتالیست پالادیم جهت اکسایش متانول با نوع پلاتینی مشخص گردید که نانوکاتالیست پالادیم، فعالیتی قابل ملاحظه و در حد کاتالیست حاوی نانوذرات پلاتین دارد و از این رو می تواند جایگزین بسیار مناسبی برای پلاتین در فرآیند الکترواکسایش متانول باشد. همچنین این جایگزینی، قیمت تمام شده کاتالیست را نیز کاهش می دهد.

## واژه های کلیدی:

پالادیم، پلاتین، نانولوله های کربنی، متانول، الکترواکسایش.

## ۱- مقدمه

دانشمندان به پیل های سوختی متانولی مستقیم می باشد [۱]. به علاوه، کاربرد متانول به طور قابل ملاحظه ای راحتتر از هیدروژن گازی است و خطر کمتری نسبت به هیدروژن دارد. این مزایای متانول برای کاربرد در تأسیسات برقی و پیل های سوختی کوچک با توان کمتر برای وسایل برقی چون

پیل های سوختی متانولی مستقیم (DMFCs) اخیراً به عنوان یکی از مهمترین منابع انرژی با توجه به نیاز روزافزون به انرژی در آینده مورد توجه واقع شده اند. استفاده آسان از متانول به عنوان یک سوخت مایع ارزان و در دسترس در کنار سادگی سیستم، دانسیته انرژی بالا، و انتشار کم آلودگی از مهمترین دلایل توجه

## ۲- مواد و انجام روش تحقیق

### ۲-۱- تهیه نانو کامپوزیت

برای تهیه نانو کامپوزیت پالادیم- نانولوله های کربنی- چیتوسان از نمک پالادیم کلرید، نانولوله های کربنی چنددیواره و محلول چیتوسان استفاده گردید. ابتدا ۱/۵ گرم از نانولوله های کربنی چند دیواره با مقداری از محلول چیتوسان در یک حمام الترسونیک مخلوط شد تا جوهر سیاه یکنواختی به دست آمد. سپس مخلوط حاصل به محلول نمک پالادیم کلرید در هیدروکلریک اسید اضافه شد. مخلوط حاصل حدود یک ساعت به هم زده شد. سپس، به منظور احیاء یون های پالادیم، مقداری از نمک سدیم تتراهیدروبورات به مخلوط حاصل اضافه و جهت کامل شدن عمل احیاء نیم ساعت دیگر هم مخلوط به هم زده شد. از نانو کامپوزیت حاصل برای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه ای و مطالعات الکتروشیمیایی استفاده گردید.

### ۲-۲- آماده سازی الکتروود

مطالعات الکتروشیمیایی با استفاده از یک سیستم سل سه- الکتروودی، شامل یک الکتروود کربن شیشه ای به عنوان الکتروود کار با قطر ۲/۰ mm، یک الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و یک الکتروود Hg/HgO به عنوان الکتروود مرجع انجام گردید. قبل از اصلاح الکتروود با نانوکاتالیست مورد نظر، سطح الکتروود کربن شیشه ای توسط پودر آلومینا صیقل داده شد. برای فعال شدن سطح الکتروود کربن شیشه ای، از محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و تکنیک ولتامتری چرخه ای استفاده شد. پس از فعال شدن سطح الکتروود، مقدار ۱۰ میکرولیتر از سوسپانسیون حاوی نانو کامپوزیت روی سطح الکتروود کربن شیشه ای فعال- شده قرار گرفت و اجازه داده شد تا حلال در دمای اتاق تبخیر شود.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- شناسایی نانو کامپوزیت

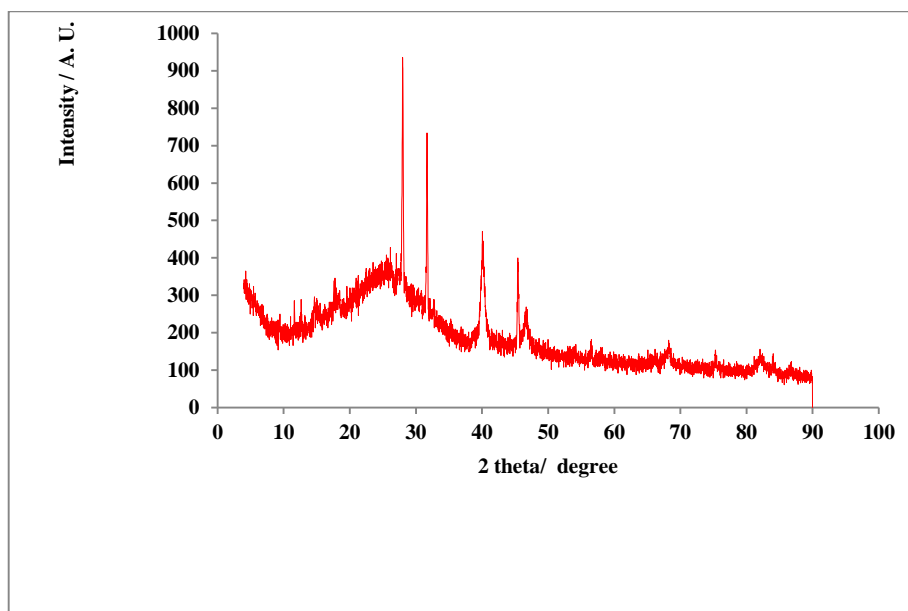
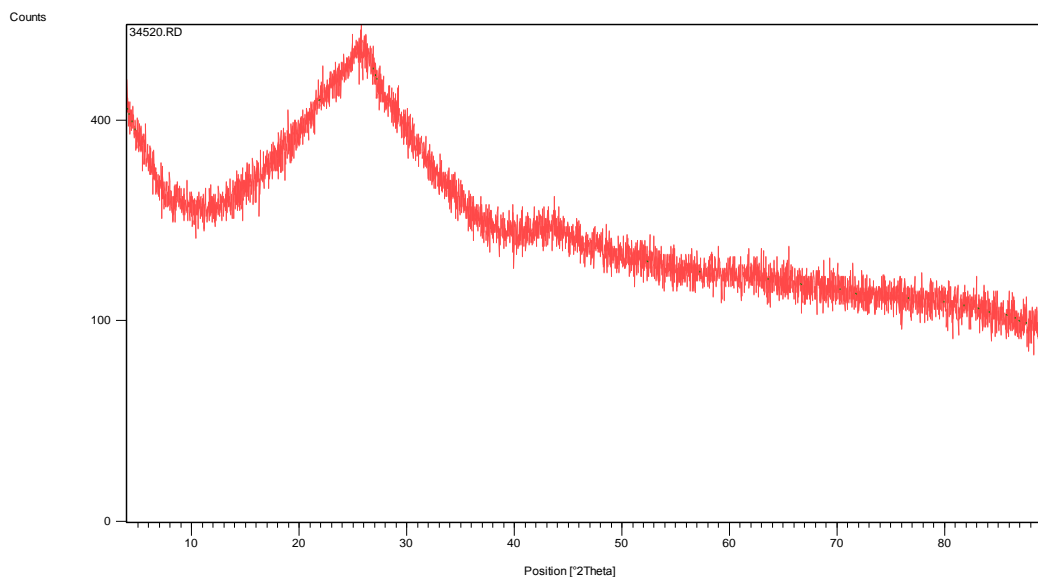
نانو کامپوزیت MWCNTs-PdNPs-CH با تکنیک های XRD و TEM شناسایی شد. شکل های ۱ و ۲، تصاویر XRD

کامپیوترهای شخصی، تلفن های همراه و ... مهم می باشد. بر خلاف محصولات پتروشیمیایی و سایر انواع سوخت های آلی، متانول فعالیت الکتروشیمیایی بیشتری دارد [۲-۳]. بهترین کاتالیست مورد استفاده در پیل های سوختی الکلی، پلاتین می باشد [۴]. با این وجود، فراوانی کم و گران قیمت بودن فلز پلاتین و مسمومیت سطح آن با گونه های شبه کربن مونوکسید حاصل از اکسایش متانول، استفاده از پلاتین را محدود می سازد [۵]. فعالیت کاتالیست های پلاتین به عوامل متعددی بستگی دارد که مهمترین آن ها پایه کاتالیست می باشد. در سال های اخیر، مواد کربنی مختلفی مانند کربن سیاه [۶]، فیبرهای کربنی فعال- شده [۷]، کربن مزوحفره [۸]، کاغذ کربنی [۹]، گرافن [۱۰] و نانولوله های کربنی [۱۱] به عنوان مواد پایه مورد بررسی قرار گرفته اند. ساختار لوله ای نانولوله های کربنی در کنار سایر ویژگی های منحصر به فرد آن ها چون اندازه نانو، سطح خارجی زیاد، هدایت الکتریکی بالا، نسبت سطح به حجم بالا و پایداری مکانیکی باعث شده است که نانولوله های کربنی به عنوان مواد پایه ایده آل، توجه دانشمندان سراسر جهان را به خود جلب نمایند [۱۲]. به علاوه، وجود این ویژگی های منحصر به فرد سبب شده تا این دسته از آلوتروپ های کربن در جهت بهبود خواص مواد از جمله خواص الکتریکی [۱۱-۱۲] و مکانیکی [۱۳] بسیار مورد استفاده قرار گیرند. اخیراً فلز پالادیم به جهت فراوانی بیشتر و ارزان تر بودن به عنوان جایگزینی برای فلز گران قیمت پلاتین مورد توجه قرار گرفته است [۱۴-۱۵].

در این تحقیق، الکترواکسایش متانول بر روی الکتروودهای کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت شامل نانوذرات پالادیم، نانولوله های کربنی چنددیواره و پایدارکننده پلیمری چیتوسان (MWCNTs-PdNPs-CH) با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای (CV) بررسی شده است. نتایج به دست آمده نشان دادند که نانو کامپوزیت تهیه شده، فعالیت قابل ملاحظه ای را برای اکسایش متانول از خود نشان می دهد.

نانولوله های کربنی، چهار پیک اصلی با شدت های بالا مربوط به حضور نانوذرات پالادیم در زوایای  $2\theta$  برابر ۲۸، ۳۲، ۴۱ و ۴۶ درجه مشاهده می شود.

نانو کامپوزیت های MWCNTs-PdNPs-CH و MWCNTs-CH را نشان می دهند. در شکل ۱ (تصویر بالایی)، پیک پهنی در زاویه  $2\theta$  حدود ۲۶ درجه، شاخص ساختار نانولوله های کربنی دیده می شود. در تصویر پایینی شکل ۱، علاوه بر پیک مربوط به

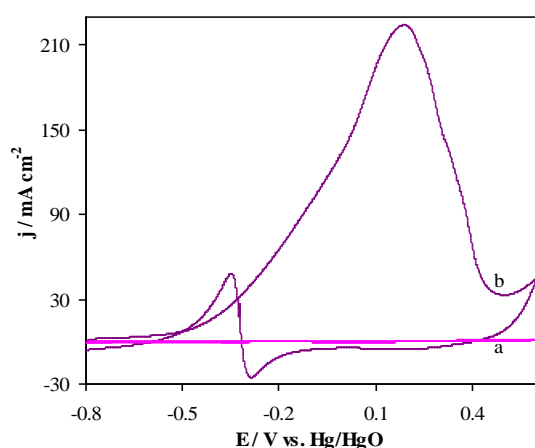


شکل (۱): الگوهای XRD (به ترتیب از بالا به پایین) نانو کامپوزیت های MWCNTs-PdNPs-CH و MWCNTs-CH

در شکل دیده می شود، حضور نانوذرات پالادیم در سطح نانولوله های کربنی در این تصویر مشاهده می شود.

شکل ۲، تصویر TEM مربوط به نانو کامپوزیت MWCNTs-PdNPs-CH را با مقیاس ۱۰۰ نانومتر نشان می دهد. همانطور که

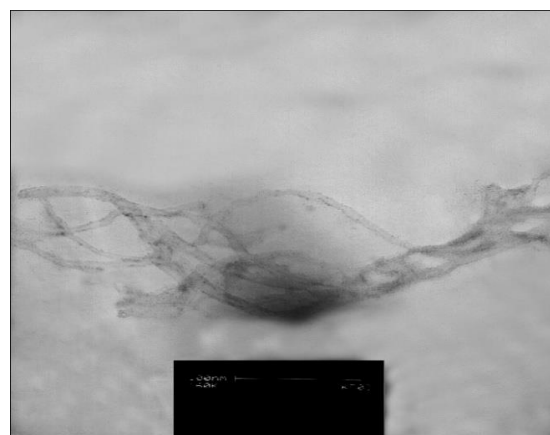
مرحله رفت ( $j_f$ ) نسبت به دانسیته جریان برگشت ( $j_b$ ) بیشتر است که نشان می‌دهد مرحله سریع اکسایش متانول، مرحله کلیدی است. نسبت  $j_f/j_b$  برابر ۵/۱۳ به دست آمد که این مقدار بالا نشان می‌دهد در حضور نانولوله‌های کربنی و چیتوسان، مسمومیت سطح کاتالیست پالادیم با ترکیبات شبه CO بسیار کم بوده است. مقدار پتانسیل آستانه برای الکتروکاتالیست GC/MWCNTs-PdNPs-CH، ۰/۵۶۴- ولت نسبت به الکتروکاتالیست مرجع Hg/HgO می‌باشد. این نتایج حاکی از فعالیت بالای نانوکاتالیست سنتز شده جهت اکسایش متانول و پتانسیل بالقوه آن جهت استفاده به عنوان آند پیل های سوختی متانولی است.



شکل (۳): منحنی‌های CV مربوط به الکترودهای (a) GC/MWCNTs-CH و (b) GC/MWCNTs-PdNPs-CH در محلول ۱/۰ مولار متانول و ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید در سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه

### ۳-۳- عوامل مؤثر بر الکترواکسایش متانول در سطح الکتروکاتالیست GC/MWCNTs-PdNPs-CH

اثر غلظت سدیم هیدروکسید بر دانسیته جریان آندی ( $j_f$ ) و پتانسیل پیک اکسایش ( $E_f$ ) متانول روی سطح الکتروکاتالیست GC/MWCNTs-PdNPs-CH در غلظت‌های مختلف سدیم هیدروکسید در محدوده ۰/۲۵ تا ۱/۰۰ مولار مطالعه شد که نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به بیشترین مقدار دانسیته جریان آندی و کمترین مقدار پتانسیل پیک در محلول ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید (در حضور محلول ۱/۰ مولار

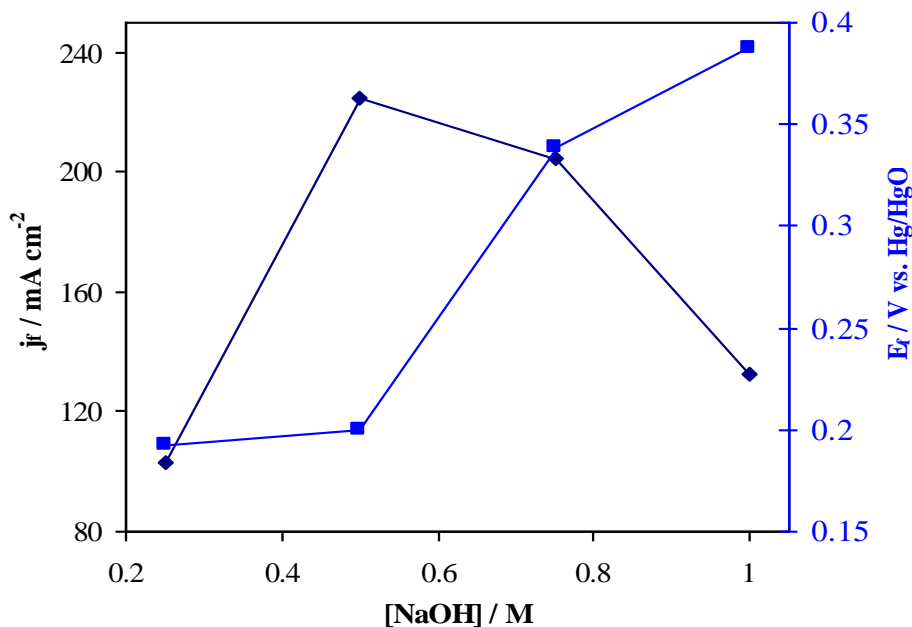


شکل (۲): تصویر تهیه شده توسط TEM از نانوکامپوزیت GC/MWCNTs-PdNPs-CH

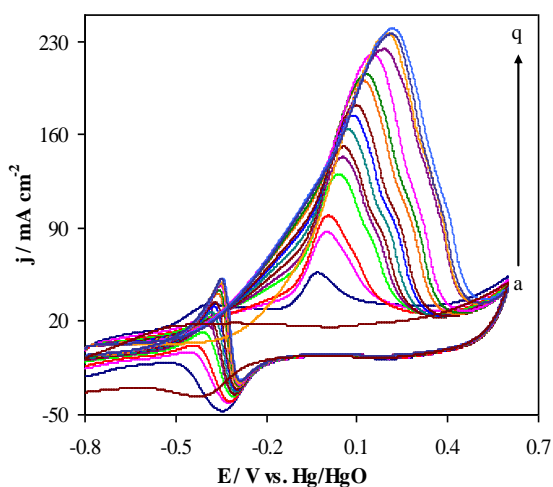
### ۳-۲- الکترواکسایش متانول روی سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده GC/MWCNTs-PdNPs-CH

عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست اصلاح شده با نانوکامپوزیت پالادیم- نانولوله‌های کربنی- چیتوسان (GC/MWCNTs-PdNPs-CH) برای الکترواکسایش متانول با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۱/۰ مولار متانول و ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید مورد بررسی واقع شد. همان‌طور که در شکل ۳ (منحنی a) دیده می‌شود، هیچ پیک شاخصی مربوط به اکسایش متانول روی سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- چیتوسان (GC/MWCNTs-CH) ظاهر نشده است که علت آن عدم وجود نانوذرات پالادیم در این الکتروکاتالیست است. در حضور نانوذرات پالادیم (منحنی b)، دانسته جریان آندی به شدت افزایش یافته است و دو پیک اکسایشی در محدوده ۰/۸- تا ۰/۶ ولت نسبت به الکتروکاتالیست مرجع Hg/HgO برای متانول روی سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده GC/MWCNTs-PdNPs-CH ظاهر شده است. پیک مشاهده شده در مرحله رفت ( $E_f$ ) در پتانسیل ۰/۲۰۳ ولت (با دانسیته جریان ۲۲۲/۷۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) مربوط به اکسایش متانول است. پیک مشاهده شده در مرحله برگشت ( $E_b$ ) در پتانسیل ۰/۳۳۶- ولت مربوط به اکسایش حدواسط‌های تشکیل شده در طول اکسایش متانول می‌باشد. منحنی‌های CV به دست آمده در تطابق خوبی با تحقیقات گزارش شده می‌باشند [۱۵-۱۷]. مقدار دانسیته جریان آندی در

متانول)، غلظت ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید به عنوان غلظت بهینه شناخته شد.

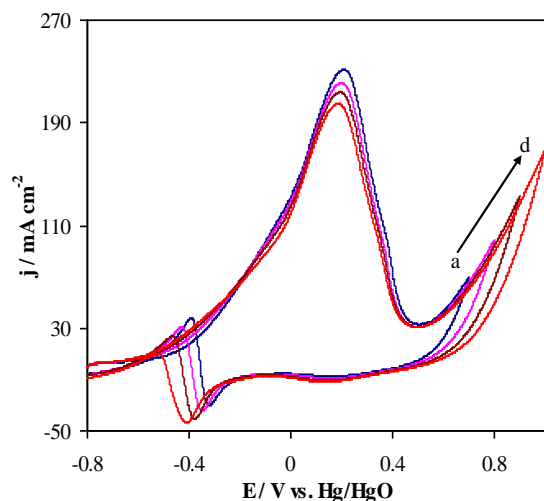


شکل (۴): اثر غلظت سدیم هیدروکسید بر دانسیته جریان آنودی (◆) و پتانسیل پیک (■) اکسایش متانول در سطح الکتروود GC/MWCNTs-PdNPs-CH در محلول ۱/۰ M متانول



شکل (۵): منحنی‌های CV برای اکسایش متانول روی سطح الکتروود GC/MWCNTs-PdNPs-CH در محلول ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید و غلظت‌های مختلف متانول: (a): ۰/۰۰، (b): ۰/۰۸، (c): ۰/۱۶، (d): ۰/۲۴، (e): ۰/۳۲، (f): ۰/۳۹، (g): ۰/۴۷، (h): ۰/۵۵، (i): ۰/۶۲، (j): ۰/۷۰، (k): ۰/۷۷، (l): ۰/۸۵، (m): ۰/۹۲، (n): ۱/۰۰، (o): ۱/۰۷، (p): ۱/۱۴، و (q): ۱/۲۲ مولار

شکل ۵، اثر غلظت متانول را بر دانسیته جریان آنودی اکسایش متانول روی سطح الکتروود اصلاح‌شده GC/MWCNTs-PdNPs-CH در محلول ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، دانسیته جریان آنودی با افزایش غلظت متانول تا غلظت ۱/۲۲ مولار افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر غلظت متانول، افزایش قابل ملاحظه‌ای در مقدار دانسیته جریان آنودی صورت نمی‌گیرد و به علاوه پتانسیل‌های پیک مرحله رفت و مرحله برگشت به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شوند. این امر می‌تواند مربوط به اشباع شدن سایت‌های فعال سطح الکتروود باشد و به علاوه نشان می‌دهد که اکسایش متانول روی سطح الکتروودهای اصلاح‌شده تحت کنترل پدیده نفوذ می‌باشد.

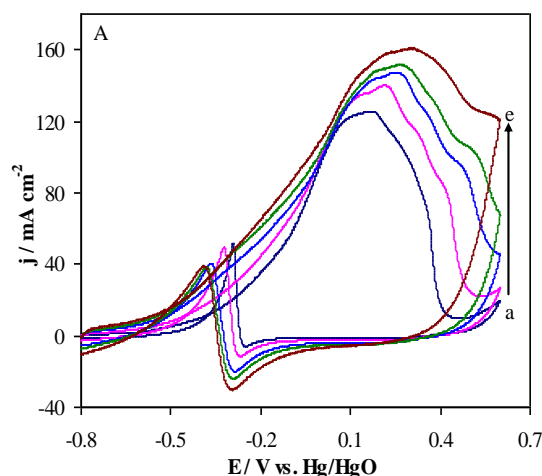


شکل (۷): اثر محدوده روبش پتانسیل بر الکترواکسایش متانول (۱/۲۲ مولار) در محلول ۰/۵۰ مولار سدیم هیدروکسید در سطح الکتروود GC/MWCNTs-PdNPs-CH: (a): ۰/۰۷، (b): ۰/۰۸، (c): ۰/۰۹ و (d): ۲/۰ ولت

#### ۴-۳- مقایسه عملکرد نانوکاتالیست های MWCNTs-PdNPs-CH و MWCNTs-PtNPs-CH جهت الکترواکسایش متانول

عملکرد الکتروشیمیایی نانوکاتالیست سنتز شده پالادیم-نانولوله های کربنی-چیتوسان (MWCNTs-PdNPs-CH) در محلول ۱/۰ مولار متانول و ۰/۵۰ مولار سدیم هیدروکسید و نسبت به الکتروود مرجع Hg/HgO در تحقیق حاضر با نانوکاتالیست پلاتین-نانولوله های کربنی-چیتوسان (MWCNTs-PtNPs-CH) در محلول ۱/۰ مولار متانول و ۰/۵۰ مولار سولفوریک اسید و نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع (SCE) در کار انجام شده قبلی [۱۸] مورد مقایسه قرار گرفت. همچنین جهت مقایسه بهتر، مقدار پتانسیل پیک اندازه گیری شده نسبت به الکتروودهای مرجع SCE و Hg/HgO، نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) محاسبه و در ستون آخر گزارش شده است. سرعت روبش پتانسیل در هر دو مورد، ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه می باشد. نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است. همانطور که در جدول ۱ دیده می شود، دانسیته جریان آندی (مرحله رفت) در حضور نانوذرات پالادیم بسیار قابل ملاحظه و در حد

منحنی های CV برای الکتروود GC/MWCNTs-PdNPs-CH در محلول ۱/۲۲ مولار متانول و ۰/۵۰ مولار سدیم هیدروکسید در سرعت های روبش پتانسیل متفاوت (از ۲۵ تا ۱۵۰ میلی ولت بر سانتی متر مربع) در شکل ۶ نشان داده شده اند. با افزایش سرعت روبش، پتانسیل پیک به سمت مقادیر مثبت تر جابجا شده است.



شکل (۶): منحنی های CV برای اکسایش متانول روی سطح الکتروود GC/MWCNTs-PdNPs-CH در محلول ۱/۲۲ مولار متانول و ۰/۵۰ مولار سدیم هیدروکسید در سرعت های روبش مختلف: (a): ۲۵، (b): ۵۰، (c): ۱۰۰، (d): ۱۲۵، و (e): ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه

اثر محدوده آندی روبش پتانسیل بر الکترواکسایش متانول در سطح الکتروود GC/MWCNTs-PdNPs-CH مطالعه شد و ولتاموگرام های چرخه ای در شرایطی به دست آمدند که پتانسیل نهایی بین ۰/۷ تا ۲/۰ ولت تغییر کرد. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود با افزایش محدوده پتانسیل مثبت نهایی، دانسیته جریان آندی اکسایش متانول تقریباً ثابت می ماند ولی  $j_c$  کاهش می یابد. در واقع، با افزایش پتانسیل های مثبت نهایی، تبدیل پالادیم به پالادیم اکسید تسریع می شود و این امر سبب کاهش  $j_c$  می گردد و نشان می دهد متانول می تواند تنها در سطح ذرات تمیز پالادیم فلزی اکسید شود.

پالادیم می باشد. نتایج اخیر، حاکی از فعالیت بسیار بالای نانوکاتالیست پالادیم می باشد و اینکه می تواند جایگزین بسیار مناسبی برای پلاتین در فرآیند الکترواکسایش متانول باشد. به علاوه، پالادیم فلزی ارزان تر و فراوان تر نسبت به پلاتین می باشد و بنابراین استفاده از آن از جهت اقتصادی نیز مقرون به صرفه تر می باشد.

کاتالیست حاوی نانوذرات پلاتین می باشد. همچنین از مقایسه مقدار پتانسیل پیک تبدیل شده نسبت به الکترواستاندارد هیدروژن برای نانوکاتالیست های سنتز شده، ملاحظه می گردد که در حضور نانوذرات پالادیم، مقدار پتانسیل پیک نسبت به نانوکاتالیست پلاتینی به اندازه ۰/۳۵۳ ولت، منفی تر است. این پدیده نشان دهنده کمتر بودن اضافه پتانسیل در حضور نانوذرات

جدول (۱): مقایسه فعالیت نانوکاتالیست ها جهت الکترواکسایش متانول

کاتالیست	الکترودم مرجع مورد آزمایش	جریان پیک مرحله رفت (mA cm <sup>-2</sup> )	پتانسیل پیک مرحله رفت (V) نسبت به الکترودم مرجع	پتانسیل پیک تبدیل شده (V) نسبت به SHE
MWCNTs-PdNPs-CH	Hg/HgO	۲۲۲/۷۰	۰/۲۰۳	۰/۱۰۵
MWCNTs-PtNPs-CH	SCE	۲۲۲/۷۴	۰/۷۰۰	۰/۴۵۸

همچنین در مقایسه نانوکاتالیست پالادیم (MWCNTs-PdNPs-CH) با نوع پلاتینی (MWCNTs-PtNPs-CH) مشخص گردید که نانوکاتالیست پالادیم، فعالیتی قابل ملاحظه و در حد کاتالیست حاوی نانوذرات پلاتین دارد و از این رو می تواند جایگزین بسیار مناسبی برای پلاتین در فرآیند الکترواکسایش متانول باشد. به علاوه، استفاده از آن، قیمت تمام شده کاتالیست را کاهش داده و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر می باشد.

#### ۵- مراجع

- [1] H. Zhao, J. Yang, L. Li, H. Li, J. Wang & Y. Zhang, "Effect of over-oxidation treatment of Pt-Co/polypyrrole-carbonnanotube catalysts on methanol oxidation" International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 3908 – 3914, 2009.
- [2] V. S. Bagotsky, "Fuel Cells, Problems and Solutions", John Wiley & Sons Inc., America, 2009.
- [3] Elvers, B. (editor), "Handbook of Fuels, Energy Sources for Transportation" John Wiley & Sons, Inc., America, 2008.
- [4] J. Hosseini, & A. Bodaghi, "Preparation of palladium nanoparticles-titanium electrodes as a new anode for direct methanol fuel cells", Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 15, pp. 795 – 800, 2011.

#### ۴- نتیجه گیری

عملکرد الکتروکاتالیست اصلاح شده با نانو کامپوزیت پالادیم- نانولوله های کربنی- چیتوسان برای الکترواکسایش متانول در محلول ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید و ۱/۰ مولار متانول بررسی شد. دانسیته جریان آندی قابل ملاحظه و نسبت بالای  $j_a/j_b$  نشان دهنده فعالیت بالای نانوکاتالیست MWCNTs-PdNPs-CH، برای اکسایش متانول می باشد. اثر پارامترهای تجربی نظیر غلظت های متانول و الکتروولت، سرعت روبش و محدوده روبش پتانسیل نیز روی عملکرد الکتروکاتالیست ها بررسی شد. به طور کلی نتایج به دست آمده حاکی از کارایی بالای نانوکاتالیست سنتز شده جهت اکسایش متانول و در نتیجه پتانسیل بالقوه آن جهت استفاده به عنوان آند در پیل های سوختی متانولی مستقیم می باشد. وجود نانولوله های کربنی چنددیواره، عملکرد کامپوزیت پلاتین- چیتوسان را برای اکسایش متانول بهبود می بخشد و همچنین مقدار کاتالیست مورد استفاده و در نتیجه قیمت تمام شده کاتالیست پلاتینی را کاهش می دهد. بهبود فعالیت کاتالیستی به مساحت سطحی بالا و قابلیت هدایت الکتریکی بالای نانولوله های کربنی نسبت داده می شود که باعث پخش بهتر نانوذرات و افزایش دانسیته جریان آندی اکسایش متانول می گردد.

پاسخ"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۳، صفحه ۴۹-۶۵، ۱۳۹۵.

[14] R. Pattabiraman, "Electrochemical investigations on carbon-supported palladium catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 153, pp. 9-20, 1997.

[15] F. Nitze, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, A. Mikolajczuk, P. Kedzierzawski, C. W. Tai, G. Hu, K. J. Kurzydłowski, L. Stobinski, A. Borodzinski & T. Wågberg, "Synthesis of palladium nanoparticles decorated helical carbon nanofiber as highly active anodic catalyst for direct formic acid fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 63, pp. 323-328, 2012.

[16] J. Li, J. Ren, G. Yang, P. Wang, H. Li, X. Sun, L. Chen, J. T. Ma & R. Li, "Simple and efficient deposition of Pd nanoparticles on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres: A new catalytic system for methanol oxidation in alkaline media", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 172, pp. 207-212, 2010.

[17] Z. Liu, X. Zhang & L. Hong, "Physical and electrochemical characterizations of nanostructured Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation", *Electrochemistry Communications*, Vol. 11, pp. 925-928, 2009.

[18] R. Khaleghian-Moghadam, M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh & M. S. Ekrami-Kakhki, "Electrochemical activities of platinum-decorated multi-walled carbon nanotube/chitosan composites for the oxidations of alcohols", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 17, pp. 643-654, 2013.

[5] K. J. Hong, C. S. MookHoon, N. S. Ho, S. M. Hee & C. S. Bae, "Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 102, pp. 82-89, 2008.

[6] M. K. Jeon, K. R. Lee, H. Daimon, A. Nakahara & S. I. Woo, "Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>M<sub>10</sub>/C (M = Fe, Co, and Ni) catalysts for methanol electro-oxidation" *Catalysis Today*, Vol. 132, pp. 123-126, 2008.

[7] H. X. Huang, S. X. Chen & C. Yuan, "Platinum nanoparticles supported on activated carbon fiber as catalyst for methanol oxidation", *Journal of Power Sources*, Vol. 175, pp. 166-174, 2008.

[8] S. H. Joo, C. Pak, D. J. You, S. A. Lee, H. I. Lee, J. M. Kim, H. Chang & D. Seung, "Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC): Effect of carbon precursors of OMC on DMFC performances", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 1618-1626, 2006.

[9] S. H. Ahn, O. J. Kwon, S. K. Kim, I. Choi & J. J. Kim, "Electrochemical preparation of Pt-based ternary alloy catalyst for direct methanol fuel cell anode", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 13309-13316, 2010.

[۱۰] س. م. دانشمند، م. ذاکری، ع. م. بیگی، و ع. نظری، "تاثیر گرافن بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت مس/گرافن"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۲، صفحه ۱۴۱-۱۴۸، ۱۳۹۴.

[11] H. Tong, H. L. Li & X. G. Zhang, "Ultrasonic synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles supported on MWCNTs and their electrocatalytic activity towards methanol oxidation", *Carbon*, Vol. 45, pp. 2424-2432, 2007.

[12] L. Yang, J. Chen, X. Wei, B. Liu & Y. Kuang, "Ethylene diamine-grafted carbon nanotubes: A promising catalyst support for methanol electro-oxidation", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 777-784, 2007.

[۱۳] م. ترابی و م. فرودی، "تهیه نانوکامپوزیت پلی استایرن-کربن نانوتیوب چنددیواره با خواص مکانیکی بهبودیافته با بکارگیری روش رویه