

سنتز و مطالعه فعالیت کاتالیزوری بسیار موثر نانوذرات پلاتین- اورتوفریت لانتانیم قرار گرفته در بستر پلی آنیلین- کیتوسان برای الکترواکسیداسیون متانول

سمیه خمرنیا^۱، ژایلا صفاری^۲، مهری السادات اکرامی کاخکی^{۳*}، علیرضا اکبری^۴

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲- استادیار، گروه شیمی، واحد زاهدان، دانشگاه آزاد اسلامی، زاهدان، ایران

۳- استادیار، آزمایشگاه مرکزی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران

۴- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: ekrami@esfarayen.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۱۵)

چکیده: در این پژوهش، پلی آنیلین (PA) همراه با کیتوسان (CH) به عنوان بستری موثر و مناسب برای نانوذرات استفاده گردید. نانوذرات اورتوفریت لانتانیم (LFO) با روش سل-ژل سنتز و با تکنیک های پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDS) شناسایی گردید. نانوکاتالیست Pt-LFO/PA-CH با کاهش شیمیایی هگزاکلروپلاتینیک اسید به وسیله سدیم تتراهیدروبورات در حضور نانوذرات LFO در بستر PA-CH تهیه شد. شکل ظاهری و توزیع نانوذرات با تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تعیین شدند. فعالیت کاتالیزوری نانوکاتالیست Pt-LFO/PA-CH برای الکترواکسیداسیون متانول با تکنیک های ولتامتری چرخه ای و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مطالعه شد. اثرات برخی عوامل تجربی برای الکترواکسایش متانول مانند غلظت متانول، سرعت روبش و دما در کاتالیست تهیه شده مطالعه گردید. انرژی فعال سازی قله آندی اکسایش متانول در Pt-LFO/PA-CH نیز محاسبه گردید و مقدار آن $14/17 \text{ kJ mol}^{-1}$ به دست آمد. فعالیت کاتالیزوری کاتالیست Pt-LFO/PA-CH برای الکترواکسایش متانول با کاتالیست Pt/PA-CH مقایسه گردید. سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی کاتالیست Pt-LFO/PA-CH ($77/46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pt}$) بیشتر از Pt/PA-CH ($54/69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pt}$) به دست آمد. در غلظت متانول $1/76 \text{ M}$ ، چگالی جریان قله آندی اکسایش متانول در Pt-LFO/PA-CH ($377/58 \text{ mA cm}^{-2}$) بیشتر از کاتالیست Pt/PA-CH ($203/67 \text{ mA cm}^{-2}$) بود. سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی و چگالی جریان بالاتر Pt-LFO/PA-CH برای اکسایش متانول نشان دهنده فعالیت کاتالیزوری بسیار بهبود یافته Pt-LFO/PA-CH برای الکترواکسایش متانول می باشد. از این رو، کاتالیست تهیه شده می تواند به عنوان کاتالیستی موثر برای الکترواکسایش متانول در پیل های سوختی متانولی مستقیم به کار رود.

واژه های کلیدی:

پلی آنیلین، کیتوسان، اورتوفریت لانتانیم، پلاتین، الکترواکسیداسیون متانول.

۱- مقدمه

در میان منابع گوناگون انرژی، پیل های سوختی متانولی مستقیم (DMFC) به عنوان منابع جدید تولید انرژی الکتریکی از انرژی شیمیایی شناخته می شوند. پیل های سوختی متانولی مستقیم به دلیل آلودگی بسیار کم، بازده تولید انرژی بالا، وزن سبک، در

پراکندگی یکنواخت ذرات کوچک پلاتین در بستر پلیمری مناسب [۲۱-۲۲] یا رسوب لایه های پلاتین در مواد فلزی ارزان قیمت [۲۳] از جمله راه های افزایش فعالیت کاتالیزوری پلاتین برای اکسایش الکل ها و کاهش هزینه مواد آندی در کاربردهای پیل های سوختی است. پلیمرهای گوناگونی مانند پلی پیرول [۲۴]، پلی وینیل الکل [۲۲] و پلی آنیلین [۲۵] به عنوان بستر برای پراکنده ساختن نانوذرات فلزی استفاده شده اند. پلی آنیلین، پلیمری هادی است که به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی [۳، ۲۶-۲۷]، خواص مکانیکی خوب، سطح مقطع زیاد و ساختار متخلخل، انتخاب مناسبی برای استفاده به عنوان بستر نانوذرات فلزی است [۲۸-۲۹]. فعالیت کاتالیزوری نانوذرات پلاتین پراکنده شده در بستر پلیمر هادی برای واکنش های مختلف الکترودی مانند الکترواکسایش متانول مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۰-۳۱]. کیتوسان یک بیوپلیمر زیست تخریب پذیر، تجدید پذیر و زیست سازگار با تمایل قوی به جذب فلزات واسطه است. کیتوسان کاربردهای فراوانی به عنوان بستر کاتالیزورها به ویژه کاتالیزورهای ناهمگن دارد [۳۲].

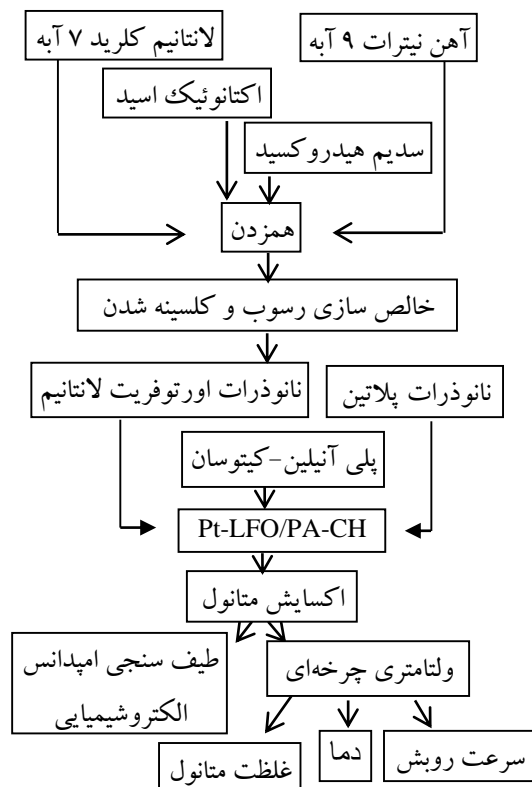
در این مطالعه، با توجه به فراوانی، دسترسی آسان و قیمت مناسب عنصر آهن نسبت به عناصر نجیب و به دلیل فعالیت کاتالیزوری مناسب کاتالیست های حاوی عنصر لانتانیم و با توجه به سهولت سنتز پروسکایت اورتوفریت لانتانیم، نانوذرات اورتوفریت لانتانیم (LFO) سنتز شدند. نانو کاتالیست Pt-LFO/PA-CH با کاهش شیمیایی هگزاکلروپلاتینیک اسید در حضور نانوذرات اورتوفریت لانتانیم و در بستر پلی آنیلین (PA) و کیتوسان (CH) تهیه گردید. با توجه به اهمیت توزیع یکنواخت نانوذرات در بهبود فعالیت کاتالیزوری کاتالیست بر پایه پلاتین، پلی آنیلین و کیتوسان به عنوان بستر انتخاب شدند. حضور گروه های عاملی NH_2^+ در کیتوسان و NH^+ در پلی آنیلین در محیط اسیدی و جاذبه الکتروستاتیک یون های منفی $PtCl_6^{2-}$ (پیش ماده پلاتین) با گروه های عاملی مثبت بستر سبب توزیع یکنواخت پیش ماده پلاتین و در نتیجه نانوذرات پلاتین در اطراف گروه های عاملی مثبت بستر می شود. فعالیت کاتالیزوری نانو کاتالیست Pt-LFO/PA-CH

دسترس بودن متانول به عنوان سوخت و دمای کارکرد پایین بسیار مورد توجه قرار دارند [۱]. در این نوع پیل ها از متانول به عنوان سوخت استفاده می شود. متانول وارد آند پیل سوختی متانولی مستقیم می شود و اکسایش می یابد. مواد کاتالیزوری گوناگونی برای اکسایش متانول مطالعه شده اند. پلاتین فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی برای اکسایش متانول دارد و استفاده از آن به طور گسترده ای مطالعه شده است. با این حال، هزینه زیاد کاتالیست پلاتین و مسموم شدن آن با کربن مونوکسید که حد واسطه اکسایش متانول می باشد، محدودیت های اصلی برای پیشرفت های وسیع و تجاری سازی پیل های سوختی متانولی مستقیم است. کاتالیست پلاتین به وجود کربن مونوکسید که حد واسطه تولید متانول است و می تواند به شدت در سطح پلاتین جذب شوند و آن را مسموم کند، بسیار حساس می باشد [۲-۳]. تحقیقات بنیادی متعددی به منظور توسعه کاتالیست های بر پایه پلاتین از طریق آلیاژ پلاتین با فلزات واسطه و کاهش مصرف پلاتین یا استفاده از عنصر دیگری به همراه پلاتین انجام شده است [۴-۸]. از عناصر گوناگونی مانند روتیم [۹]، کبالت [۱۰]، نیکل [۹-۱۰] و آهن [۱۱-۱۲] به همراه پلاتین برای افزایش فعالیت کاتالیزوری آن برای اکسایش متانول استفاده گردیده است. اکسید فلزات و پروسکایت ها نیز به همراه پلاتین به کار رفته اند. برای مثال اکسید آهن [۱۳]، اکسید لانتانیم، اکسید اسکاندیم و اکسید سریم [۱۴-۱۵] به همراه نانوذرات پلاتین برای اکسایش متانول استفاده گردیده است.

پرووسکیت ها با فرمول عمومی ABO_3 (A = فلزات خاکی نادر، B = فلز واسطه) به عنوان مواد کاتالیزوری مناسب در فرآیندهای شیمیایی مهمی مانند اکسیداسیون الکل ها استفاده می شوند [۱۶-۱۸]. در سال های اخیر، پرووسکیت ها با ترکیب عمومی $ABO_{3-\delta}$ (A = (La, Sr, Ce, Ba, ...)) و B = (Ce, Fe, Pt, Pd) با هدایت الکتریکی بسیار خوب جهت استفاده به عنوان آند پیل های سوختی متانولی مستقیم مطالعه شده اند [۱۹]. فعالیت کاتالیزوری پرووسکیت اورتوفریت لانتانیم به تنهایی و بدون پلاتین در محیط قلیایی برای اکسایش متانول مطالعه گردید [۲۰].

۲-۲- سنتز نانوکاتالیست Pt-LFO/PA-CH

برای تهیه نانوکاتالیست Pt-LFO/PA-CH، ابتدا ۱ میلی گرم پلی آنیلین در مخلوط آب بدون یون و کیتوسان (نسبت ۷:۱) حل شد و پس از افزایش ۲ میلی گرم از کاتالیست LFO به مدت ۱ ساعت فراصوت گردید. سپس، ۲۵ میکرولیتر هگزاکلروپلاتینیک اسید ۱ M به محلول اضافه گردید و برای یک ساعت هم زده شد. سپس، ۵۰ میکرولیتر سدیم بوروهیدرات ۵ M به مخلوط اضافه شد. پس از ۲۴ ساعت هم زدن، مخلوط حاصل سانتریفیوژ گردید و چندین بار با آب بدون یون شستشو شد. پس از خشک شدن در ۶۰ °C برای ۱۲ ساعت، نانوکاتالیست Pt-LFO/PA-CH به دست آمد. نانوکاتالیست Pt/PA-CH با روش ذکر شده و بدون استفاده از نانوذرات LFO تهیه گردید. نمای کلی انجام آزمایشات در شکل (۱) نشان داده می شود.



شکل (۱): نمای کلی مراحل انجام آزمایشات

۲-۳- شناسایی کاتالیست های تهیه شده

برای الکترواکسیداسیون متانول با تکنیک های الکتروشیمیایی گوناگون مانند ولتامتری چرخه ای (CV) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت و با فعالیت کاتالیزوری نانوکاتالیست Pt/PA-CH مقایسه گردید. کاتالیست Pt-LFO/PA-CH فعالیت کاتالیزوری بسیار بهتری را نسبت به Pt/PA-CH برای اکسایش متانول از خود نشان داد بدین معنی است که استفاده از نانوذرات اورتوفریت لانتانیم به همراه پلاتین، فعالیت کاتالیزوری آن برای اکسایش متانول را به طور چشمگیری بهبود می بخشد.

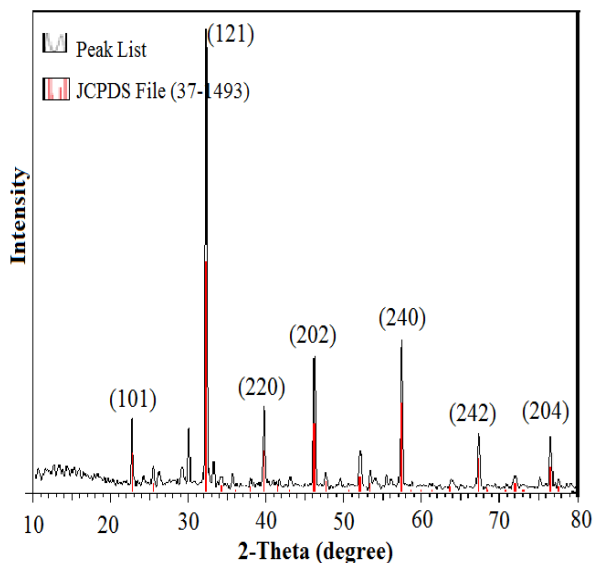
۲- مواد و روش انجام تحقیق

آهن نیترات ۹ آب، لانتانیم کلرید ۷ آب (۹۸٪)، اکتانوئیک اسید و سدیم هیدروکسید از مرک تهیه شدند و برای سنتز کاتالیست اورتوفریت لانتانیم مورد استفاده قرار گرفتند. هگزاکلروپلاتینیک اسید و سدیم بوروهیدرات از مرک خریداری شدند و برای تهیه نانوذرات پلاتین استفاده شدند. پلی آنیلین از سیگما آلدریچ و کیتوسان از فلوکا خریداری شدند و به عنوان بستر برای تهیه نانوکامپوزیت پلاتین-اورتوفریت لانتانیم استفاده گردید. استیک اسید (مرک) برای تهیه محلول کیتوسان استفاده گردید. سولفوریک اسید (۹۸٪ مرک) به عنوان الکترولیت استفاده گردید. متانول (۹۹/۲٪) از مرک خریداری شد و اکسایش آن مطالعه گردید.

۲-۱- تهیه نانوکاتالیست اورتوفریت لانتانیم

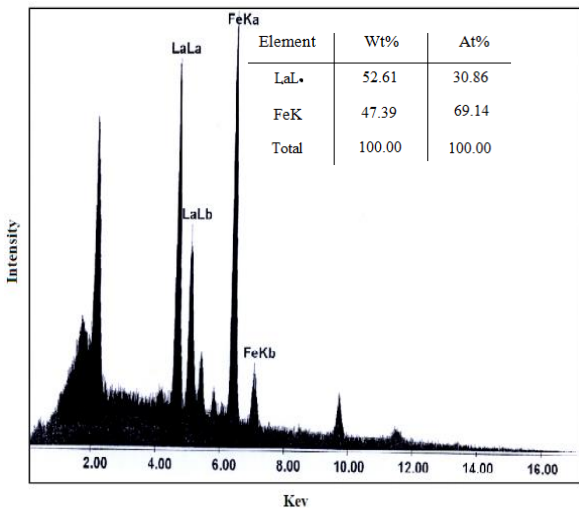
برای تهیه نانوکاتالیست اورتوفریت لانتانیم، ۰/۰۱ مول لانتانیم کلرید ۷ آب و ۰/۰۱ مول آهن نیترات ۹ آب در ۱۵ میلی لیتر آب بدون یون حل شدند. سپس، ۲ میلی لیتر اکتانوئیک اسید به محلول اضافه گردید. محلول به شدت هم زده شد و با استفاده از سدیم هیدروکسید ۵ مولار، pH آن به ۹ رسید. رسوب حاصل سانتریفیوژ شده و پس از شستشو، در دمای اتاق خشک گردید. پودر به دست آمده در دمای ۸۰۰ °C برای ۴ ساعت کلسینه شد. نانوکاتالیست اورتوفریت لانتانیم سنتز شد و شناسایی گردید.

که مشاهده می‌شود، قله‌ها بسیار تیز هستند که نشان دهنده بلورینگی بالای نانوکاتالیست می‌باشد و بیانگر ساختار اورتورومبیک نمونه اورتوفریت لانتانیم است. پارامترهای شبکه $a = 5.56$ ، $b = 7.85$ و $c = 5.55$ می‌باشند.



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس نانوکاتالیست اورتوفریت لانتانیم

آنالیز EDS تشکیل نانوذرات اورتوفریت لانتانیم را تایید می‌کند. حضور عناصر لانتانیم و آهن و ترکیب عنصری نانوذرات اورتوفریت لانتانیم در شکل (۳) نشان داده می‌شود.



شکل (۳): آنالیز EDS نانوذرات اورتوفریت لانتانیم

اندازه و شکل ظاهری نانوذرات با تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) که با میکروسکوپ CM120 فیلیپس با تفکیک پذیری حدود $2/5 \text{ \AA}$ گرفته شدند، نشان داده شد. مشخصه یابی ساختاری نانوذرات توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PC-APD فیلیپس با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$) با نرخ روبش $0/065$ درجه صورت گرفت. طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) با دستگاه XL30 فیلیپس به دست آمد.

۲-۴- مطالعات الکتروشیمیایی

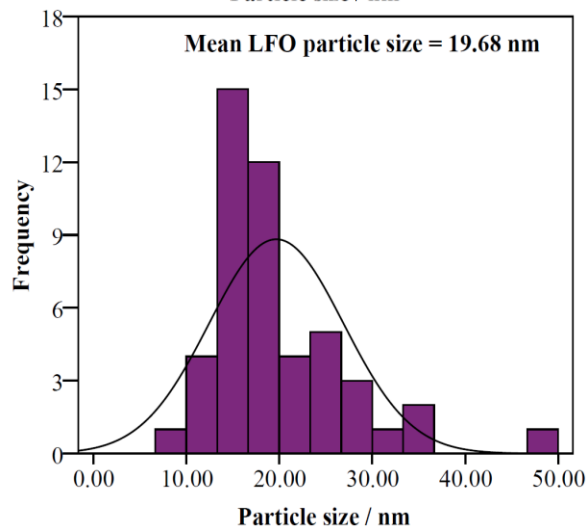
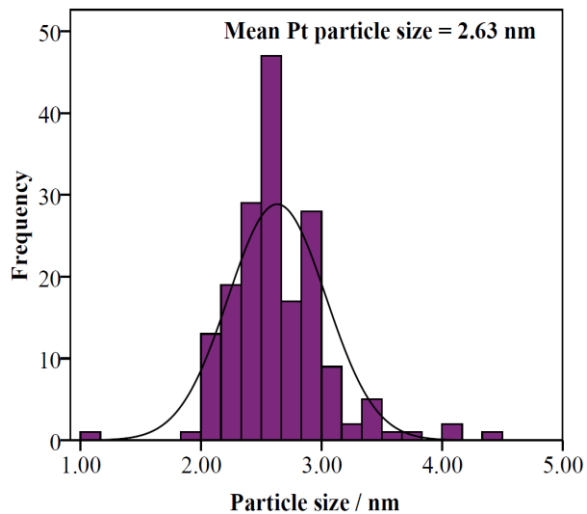
مطالعات الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات اتولب (نرم افزار Nova، مدل Metrohm 302N PGSTAT، هلند) انجام شد. از یک سل ۳ الکترودی استفاده گردید. الکترودهای کربن شیشه ای (GC) اصلاح شده با قطر ۲ میلی متر به عنوان الکتروود کار استفاده شدند. الکترودهای پلاتین (Pt) و کالومل (SCE) به ترتیب به عنوان الکترودهای کمکی و مرجع استفاده شدند. برای تهیه الکترودهای اصلاح شده GC/Pt- و GC/Pt/PA-CH و LFO/PA-CH، ۲ میلی گرم از پودر کاتالیست مربوطه در ۱ میلی لیتر محلول کیتوسان مخلوط گردید و برای ۱۰ دقیقه فراصوت گردید. سپس، ۵ میکرولیتر از سوسپانسیون مربوطه بر روی سطح الکترودهای کربن شیشه ای قرار گرفت و در دمای اتاق خشک شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانوکاتالیست اورتوفریت لانتانیم

نانوکاتالیست اورتوفریت لانتانیم (LaFeO_3) تهیه شده با تکنیک های پراش پرتو ایکس و طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس شناسایی شد. مشخصه یابی ساختاری نانوذرات توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PC-APD فیلیپس با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$) با نرخ روبش $0/065$ درجه صورت گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس اورتوفریت لانتانیم در شکل (۲) نشان داده می‌شود و با الگوهای شناخته شده برای LaFeO_3 با کارت استاندارد JCPDS 37-1493 مطابقت دارد [۳۳]. همان طور

لاتانیم به ترتیب حدود ۲/۶۳ و ۱۹/۶۸ نانومتر است و توزیع یکنواختی در بستر دارند. نمودارهای ستونی توزیع اندازه ذرات پلاتین و اورتوفریت لاتانیم در شکل (۵) نشان داده می شود.



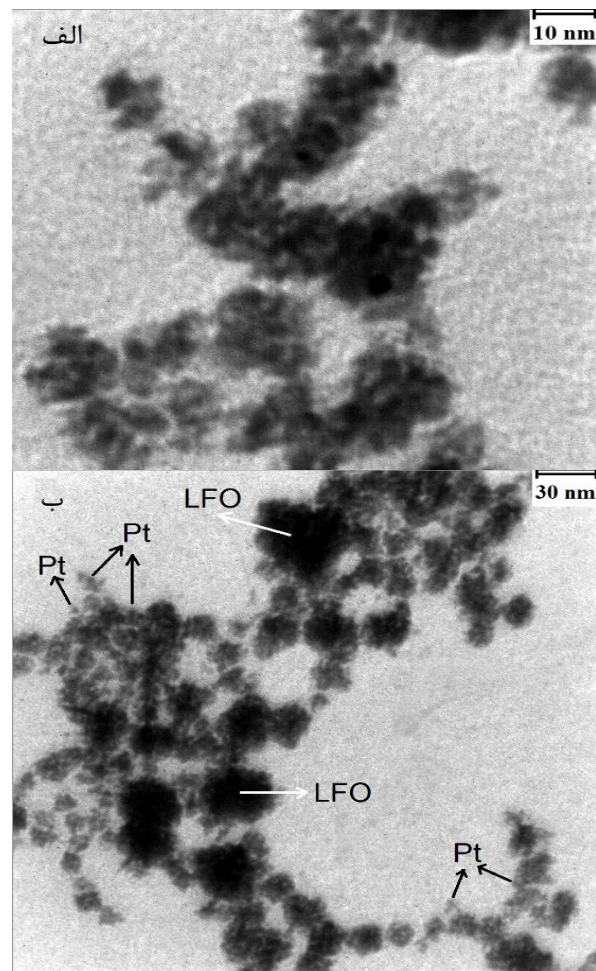
شکل (۵): نمودارهای ستونی توزیع اندازه ذرات Pt و LFO

۳-۲- مطالعات الکتروکاتالیزوری

رفتار الکتروشیمیایی نانوکاتالیست های Pt- و Pt/PA-CH در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M در شکل (۶) نشان داده می شود. سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی با اندازه گیری بارهای حاصل از جذب و واجذب هیدروژن در سولفوریک اسید ۰/۵ M و با استفاده از معادله (۱) بدست آمدند [۳۴].

اندازه، شکل ظاهری و چگونگی توزیع ذرات نانوکاتالیست های Pt/PA-CH و Pt-LFO/PA-CH با تصاویر TEM در شکل (۴) نشان داده می شود.

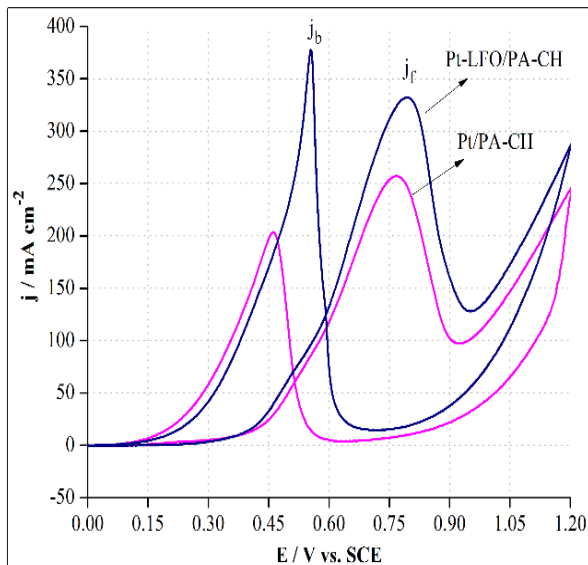
همان طور که مشاهده می شود، نانوذرات پلاتین و اورتوفریت لاتانیم توزیع یکنواختی در بستر پلی آنیلین و کیتوسان دارند. تصویر TEM نانوکاتالیست Pt/PA-CH در شکل (۴-الف) نشان داده می شود. متوسط اندازه نانوذرات پلاتین حدود ۲/۶۳ نانومتر است.



شکل (۴): تصاویر TEM: (الف): Pt/PA-CH و (ب): Pt-LFO/PA-CH.

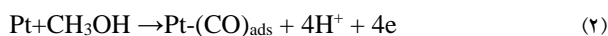
شکل (۴-ب) تصویر TEM نانوکاتالیست Pt-LFO/PA-CH را نشان می دهد. متوسط اندازه نانوذرات پلاتین و اورتوفریت

الکترواکسیداسیون متانول نشان می دهند. اولین قله آندی در روبش رفت (j_f) مشاهده می شود که مربوط به الکترواکسایش متانول است و دومین قله اکسایشی متانول در روبش برگشت (j_b) است که به اکسایش حدواسط های تولید شده در طول اکسایش متانول نسبت داده می شود [۳۶]. در کاتالیست Pt- و Pt/PA-CH LFO/PA-CH اولین قله اکسایش متانول به ترتیب در 0.766 V و 0.793 V و دومین قله اکسایش متانول در روبش برگشت به ترتیب در 0.461 V و 0.554 V مشاهده می شود. چگالی جریان قله آندی در کاتالیست Pt-LFO/PA-CH $377/58$ mA cm⁻² می باشد که بسیار بیشتر از کاتالیست Pt/PA-CH $203/67$ mA cm⁻² است. این امر نشان دهنده فعالیت کاتالیزوری بسیار بهتر کاتالیست Pt-LFO/PA-CH برای اکسایش متانول می باشد.



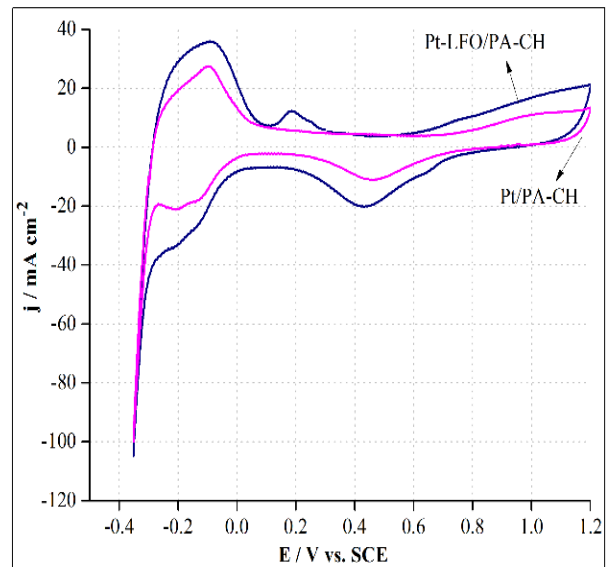
شکل (۷): ولتاموگرام های چرخه ای کاتالیست های Pt- و Pt/PA-CH در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M و متانول ۱/۷۶ M

بهبود فعالیت کاتالیزوری کاتالیست Pt-LFO/PA-CH برای اکسایش متانول به حضور نانوذرات LFO همراه با نانوذرات پلاتین نسبت داده می شود. مکانیسم اکسایش متانول در سطح نانوذرات پلاتین طبق معادلات (۲)، (۳) و (۴) است.



$$\text{EAS} = \frac{Q_{\text{H}}}{0.21 \times [\text{Pt}]} \quad (1)$$

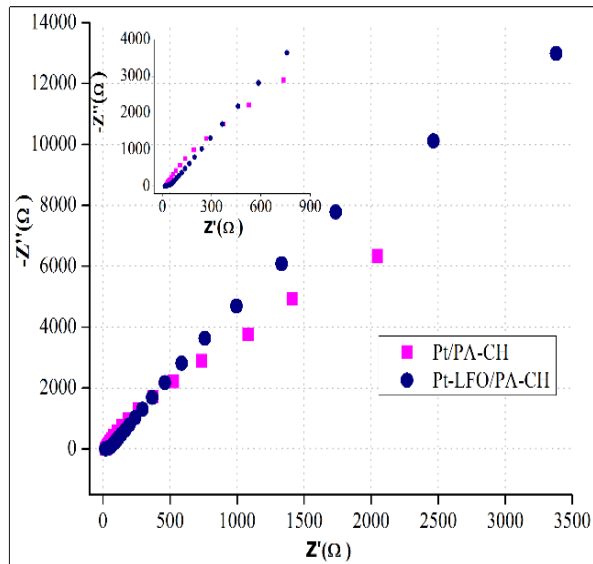
[Pt]، مقدار پلاتین قرار گرفته در سطح الکتروکربن شیشه ای می باشد که با طیف سنجی نشر نوری-پلاسمای مزدوج القایی (ICP-OES) تعیین می گردد [۳۵] و مقدار آن برای کاتالیست های سنتز شده 0.040 mg cm⁻² است. Q_{H} بار کولمبی برای جذب و واجذب هیدروژن و 0.21 mC cm⁻² بار مورد نیاز برای جذب تک لایه هیدروژن در سطح نانوذرات پلاتین است. با مقادیر یکسان بارگذاری پلاتین، مقدار سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی برای کاتالیست Pt-LFO/PA-CH ($77/46$ m²g⁻¹) بسیار بیشتر از کاتالیست Pt/PA-CH ($54/69$ m²g⁻¹) می باشد و این امر نشان دهنده فعالیت کاتالیزوری بسیار بهتر و سایت های فعال بیشتر کاتالیست Pt-LFO/PA-CH برای اکسایش متانول می باشد.



شکل (۸): ولتاموگرام های چرخه ای کاتالیست های Pt- و Pt/PA-CH در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M

فعالیت کاتالیزوری کاتالیست های Pt-LFO/PA- و Pt/PA-CH برای الکترواکسیداسیون متانول مطالعه گردید (شکل ۷). مطالعات الکتروشیمیایی در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M و متانول ۱/۷۶ M انجام شدند. سرعت روبش 100 mV s⁻¹ است. هر دو کاتالیست تهیه شده دو قله اکسایشی را برای

برای فرآیند نفوذ یونی و واکنش انتقال بار سریعتر این کاتالیست نسبت به Pt/PA-CH برای الکترواکسایش متانول است [۴۰].

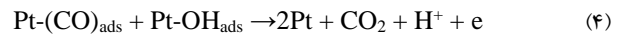
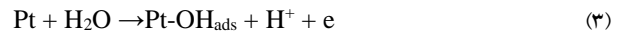


شکل ۸: منحنی نایکوئیست کاتالیست‌های Pt- و Pt/PA-CH در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M و متانول ۱/۷۶ M

۳-۴- عوامل موثر بر اکسایش متانول

عوامل گوناگونی از جمله دما، غلظت متانول، و سرعت روبش بر عملکرد کاتالیزوری کاتالیست Pt-LFO/PA-CH در الکترواکسیداسیون متانول تاثیر می‌گذارند. از این رو، این عوامل مورد مطالعه و بهینه‌سازی قرار می‌گیرند.

فعالیت کاتالیزوری کاتالیست Pt-LFO/PA-CH برای الکترواکسیداسیون متانول در دماهای گوناگون از ۲۵ تا ۴۵ °C در سرعت روبش 100 mV s^{-1} مطالعه گردید (شکل ۹). همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، با افزایش دما، چگالی جریان قله آندی افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که در دمای بالاتر، ساختار کاتالیست Pt-LFO/PA-CH سایت‌های فعال در دسترس بیشتری برای انجام واکنش اکسایش متانول دارد [۴۱-۴۳]. با افزایش دما از ۲۵ °C تا ۴۵ °C، چگالی جریان قله آندی اکسایش متانول از $30.4/15$ تا $65.7/40 \text{ mA cm}^{-2}$ افزایش می‌یابد. انرژی فعال‌سازی قله آندی اکسایش متانول در کاتالیست Pt-LFO/PA-CH نیز از طریق منحنی آرنیوس لگاریتم چگالی جریان قله آندی

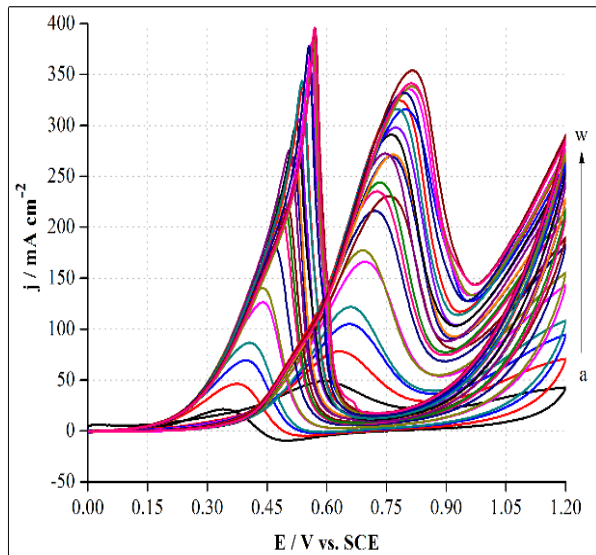


متانول ابتدا در سطح نانوذرات پلاتین جذب سطحی می‌شود. سپس، هیدروژن زدایی متانول صورت می‌گیرد که منجر به تشکیل گونه‌های کربن مونوکسید جذب شده در سطح پلاتین می‌شود. کربن مونوکسید جذب شده در سطح پلاتین به آسانی از سطح پلاتین برداشته نمی‌شود. پلاتین می‌تواند با گونه‌های حاوی اکسیژن مانند هیدروکسیل و آب در محلول آبی واکنش دهد. در معادله ۴، از واکنش $\text{Pt-OH}_{\text{ads}}$ با $\text{Pt-(CO)}_{\text{ads}}$ ، کربن دی‌اکسید ایجاد می‌شود و سطح پلاتین از وجود کربن مونوکسید تمیز می‌شود. حال اکسایش متانول می‌تواند در سطح نانوذرات پلاتین صورت گیرد. به نظر می‌رسد حضور نانوذرات LFO، اکسایش گونه‌های کربن مونوکسید جذب سطحی شده و حذف آنها از سطح پلاتین را تسهیل می‌کند و منجر به افزایش فعالیت کاتالیزوری برای اکسایش متانول می‌شود [۳۷-۳۸].

۳-۳- طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی (EIS)

رفتار کاتالیست‌های Pt-LFO/PA-CH و Pt/PA-CH برای الکترواکسایش متانول از طریق طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی با منحنی‌های نایکوئیست انجام گردید [۳۹]. این مطالعات در محدوده 1×10^4 تا 10^{-2} هرتز در پتانسیل مدار باز و در محلول متانول ۱/۷۶ M و سولفوریک اسید ۰/۵ M انجام شدند (شکل ۸). در منحنی‌های نایکوئیست کاتالیست‌های سنتر شده یک نیم دایره بسیار کوچک در ناحیه بسامد بالا و یک خط در ناحیه بسامد پایین وجود دارد که به ترتیب مربوط به فرآیند انتقال بار در سطح مشترک الکتروود و الکترولیت و فرآیند نفوذ در کاتالیست‌های سنتر شده است. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، کاتالیست Pt-LFO/PA-CH قطر نیم دایره کوچک‌تر و خط مستقیم عمودی تری نسبت به Pt/PA-CH دارد. این امر نشان دهنده سینتیک سریع‌تر کاتالیست Pt-LFO/PA-CH

شدن سایت های فعال اکسایش متانول در سطح الکتروود می باشد [۳۵].



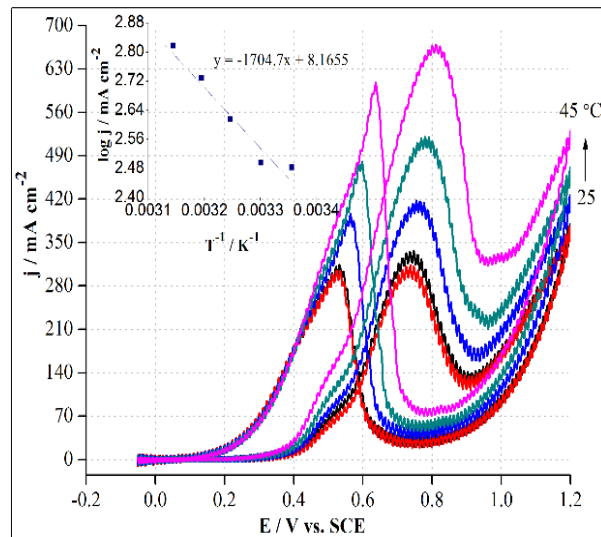
شکل (۱۰): منحنی های ولتامتری چرخه ای برای اکسایش متانول در Pt-LFO/PA-CH در سولفوریک اسید ۰/۵ M و متانول: (a) ۰/۰۸ M، (b) ۰/۱۶ M، (c) ۰/۲۴ M، (d) ۰/۳۲ M، (e) ۰/۴۱ M، (f) ۰/۴۸ M، (g) ۰/۵۶ M، (h) ۰/۶۴ M، (i) ۰/۷۲ M، (j) ۰/۷۹ M، (k) ۰/۸۷ M، (l) ۰/۹۵ M، (m) ۱/۰۳ M، (n) ۱/۱ M، (o) ۱/۱۸ M، (p) ۱/۲۵ M، (q) ۱/۳۲ M، (r) ۱/۳۹ M، (s) ۱/۴۷ M، (t) ۱/۵۴ M، (u) ۱/۶۲ M، (v) ۱/۶۹ M، (w) ۱/۷۶ M

با افزایش غلظت متانول پتانسیل قله آندی اکسایش متانول از ۰/۵۹ V تا ۰/۸۱ V شیفیت می یابد که به دلیل افزایش میزان مسمومیت کاتالیست پلاتین با افزایش غلظت متانول می باشد [۴۴].
فعالیت کاتالیزوری کاتالیست Pt-LFO/PA-CH برای اکسایش متانول در سرعت های روبش گوناگون از ۳۰ تا ۱۹۰ mV s⁻¹ در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M و متانول ۱/۷۶ M مطالعه گردید و در شکل (۱۱) نشان داده می شود. به وضوح مشاهده می شود که با افزایش سرعت روبش، چگالی جریان قله آندی اکسایش متانول افزایش می یابد و رابطه خطی بین جذر سرعت روبش (v^{0.5}) و چگالی جریان آندی (j) وجود دارد. این امر نشان می دهد واکنش اکسایش متانول با نفوذ متانول از محلول الکترولیت به سطح الکتروود Pt-LFO/PA-CH کنترل می شود [۴۵].

(log j) بر حسب T⁻¹ نشان داده شده در شکل (۹) و معادله (۵) محاسبه گردید.

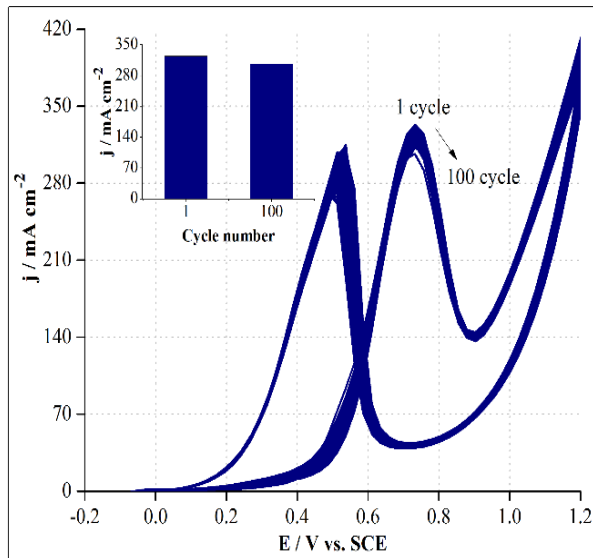
$$\frac{\partial \ln j}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H^*}{R} \quad (5)$$

در این معادله، ΔH^* انرژی فعال سازی، زچگالی جریان قله آندی، T دما و R ثابت گازها است. انرژی فعال سازی قله آندی اکسیداسیون متانول در کاتالیست Pt-LFO/PA-CH، ۱۴/۱۷ kJ mol⁻¹ به دست آمد.

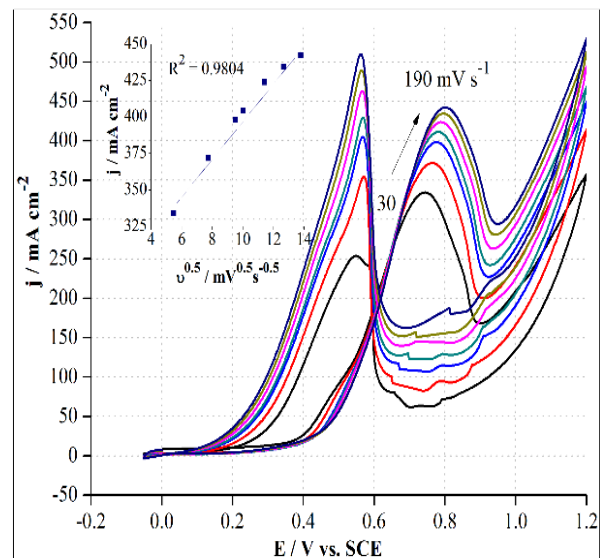


شکل (۹): منحنی های ولتامتری چرخه ای کاتالیست Pt-LFO/PA-CH در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ °C در سولفوریک اسید ۰/۵ M و متانول ۱/۷۶ M. منحنی آرنیوس log j بر حسب T⁻¹ نیز نشان داده می شود

فعالیت کاتالیزوری کاتالیست Pt-LFO/PA-CH در غلظت های گوناگون متانول مطالعه گردید (شکل ۱۰). همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت متانول از ۰/۰۸ M تا ۱/۷۶ M، چگالی جریان قله آندی از ۴۸/۷۹ mA cm⁻² تا ۳۴۱/۴۳ mA cm⁻² افزایش می یابد. در غلظت های متانول بیشتر از ۱/۷۶ M، چگالی جریان آندی تغییر چندانی نمی یابد. این امر احتمالاً به دلیل اشباع



شکل (۱۲): منحنی های ولتامتری چرخه ای کاتالیست Pt-LFO/PA-CH در طول ۱۰۰ سیکل متوالی در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M و متانول M ۱/۷۶



شکل (۱۱): منحنی های ولتامتری چرخه ای Pt-LFO/PA-CH در سولفوریک اسید ۰/۵ M و متانول ۱/۷۶ M در سرعت های رویش ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۳۰، ۱۶۰، و 190 mV s^{-1} . چگالی جریان قله آندی اکسایش متانول بر حسب جذر سرعت رویش نیز نشان داده می شود

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانو کاتالیست Pt-LFO/PA-CH با پراکنده ساختن نانوذرات LFO به همراه نانوذرات پلاتین در بستری از پلی آیلین و کیتوسان با موفقیت سنتر و شناسایی گردید. فعالیت الکتروکاتالیزوری کاتالیست سنتر شده برای الکترو اکسیداسیون متانول با انجام آزمایشات الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت و با کاتالیست Pt/PA-CH مقایسه گردید. کاتالیست Pt-LFO/PA-CH فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی را برای اکسایش متانول از خود نشان داد. نتایج نشان دادند استفاده از نانوذرات اورتوفريت لاتنانيم به همراه پلاتین فعالیت کاتالیزوری آن را برای اکسایش متانول به طور قابل توجهی افزایش می دهد. کاتالیست Pt-LFO/PA-CH دارای سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی و چگالی جریان آندی بسیار بیشتری نسبت به Pt/PA-CH می باشد. مطالعات نشان دادند که Pt-LFO/PA-CH کاتالیستی مناسب برای کاربرد در پیل های سوختی متانولی مستقیم است.

۵- تشکر و قدردانی

اثر مسموم شوندگی کاتالیست Pt-LFO/PA-CH در الکترو اکسیداسیون متانول با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای و بارویش ۱۰۰ سیکل متوالی در سرعت رویش 100 mV s^{-1} مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱۲). در الکتروکاتالیست Pt-LFO/PA-CH در اولین سیکل رویش، چگالی جریان قله آندی $324/11 \text{ mA cm}^{-2}$ بود و در حالی که پس از رویش ۱۰۰ سیکل متوالی مقدار آن به $306/75 \text{ mA cm}^{-2}$ رسید. از آنجایی که پس از ۱۰۰ سیکل متوالی، کاهش چشمگیری در مقدار چگالی جریان قله آندی اکسایش متانول صورت نگرفته است، کاتالیست Pt-LFO/PA-CH، پایداری و ماندگاری خوبی برای اکسایش متانول دارد.

Commun., Vol. 8, pp. 14580, 2017.

[8] J. Li, H. Rong, X. Tong, P. Wang, T. Chen & Z. Wang, "Platinum-silver alloyed octahedral nanocrystals as electrocatalyst for methanol oxidation reaction", *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 513, pp. 251–257, 2017.

[9] K. W. Park, J. H. Choi, B. K. Kwon, S. A. Lee, Y. E. Sung, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. Kim & A. Wieckowski, "Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, pp. 1869–1877, 2002.

[10] C. T. Hsieh & J. Y. Lin, "Fabrication of bimetallic Pt-M (M = Fe, Co, and Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 188, pp. 347–352, 2009.

[11] J. Xu, K. Hua, G. Sun, C. Wang, X. Lv & Y. Wang, "Electrooxidation of methanol on carbon nanotubes supported Pt-Fe alloy electrode", *Electrochem. Commun.*, Vol. 8, pp. 982–986, 2006.

[12] J. R. Rodriguez, R. M. Félix, E. A. Reynoso, Y. Gochi-Ponce, Y. Verde Gómez, S. Fuentes Moyado & G. Alonso-Núñez, "Synthesis of Pt and Pt-Fe nanoparticles supported on MWCNTs used as electrocatalysts in the methanol oxidation reaction", *J. Energy Chem.*, Vol. 23, pp. 483–490, 2014.

[13] Y. T. Liu, Q. B. Yuan, D. H. Duan, Z. L. Zhang, X. G. Hao, G. Q. Wei & S. B. Liu, "Electrochemical activity and stability of core-shell Fe₂O₃/Pt nanoparticles for methanol oxidation", *J. Power Sources*, Vol. 243, pp. 622–629, 2013.

[14] Z. Tang & G. Lu, "High performance rare earth oxides LnOx (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr and Nd) modified Pt/C electrocatalysts for methanol electrooxidation", *J. Power Sources*, Vol. 162, pp. 1067–1072, 2006.

[15] D. M. Gu, Y. Y. Chu, Z. B. Wang, Z. Z. Jiang, G. P. Yin & Y. Liu, "Methanol oxidation on Pt/CeO₂-C electrocatalyst prepared by microwave-assisted ethylene glycol process", *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 102, pp. 9–18, 2011.

[16] T. Arakawa, N. Ohara, H. Kurachi & J. Shiokawa,

حمایت فنی و مالی این کار توسط دانشگاه پیام نور مشهد و مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین و دانشگاه آزاد اسلامی واحد زاهدان برای پایان نامه دکترای خانم خمرنیا انجام شده است.

۶- مراجع

[۱] ر. خالقیان مقدم، "بررسی فعالیت کاتالیستی نانوکامپوزیت پالادیم- نانولوله های کربنی جهت الکترواکسایش متانول در پیل های سوختی و مقایسه آن با کاتالیست پلاتینی"، فصلنامه علمی پژوهشی- فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۱، صفحه ۱۶۱-۱۶۸، ۱۳۹۶.

[2] S. T. Hunt, M. Milina, A. C. Alba-Rubio, C. H. Hendon, J. A. Dumesic & Y. Román-Leshkov, "Self-assembly of noble metal monolayers on transition metal carbide nanoparticle catalysts", *Science*, Vol. 352, pp. 974–978, 2016.

[3] S. Mondal & S. Malik, "Easy synthesis approach of Pt-nanoparticles on polyaniline surface: an efficient electro-catalyst for methanol oxidation reaction", *J. Power Sources*, Vol. 328, pp. 271–279, 2016.

[4] M. E. Scofield, C. Koenigsmann, L. Wang, H. Liu & S. S. Wong, "Tailoring the composition of ultrathin, ternary alloy PtRuFe nanowires for the methanol oxidation reaction and formic acid oxidation reaction", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 8, pp. 350–363, 2015.

[5] J. Suntivich, Z. Xu, C. E. Carlton, J. Kim, B. Han, S. W. Lee, N. Bonnet, N. Marzari, L. F. Allard, H. A. Gasteiger, K. Hamad-Schifferli & Y. Shao-Horn, "Surface composition tuning of Au-Pt bimetallic nanoparticles for enhanced carbon monoxide and methanol electro-oxidation", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, pp. 7985–7991, 2013.

[6] Q. Chang, Y. Xu, Z. Duan, F. Xiao, F. Fu, Y. Hong, J. Kim, S. I. Choi, D. Su & M. Shao, "Structural evolution of sub-10 nm octahedral platinum-nickel bimetallic nanocrystals", *Nano Lett.*, Vol. 17, pp. 3926–3931, 2017.

[7] P. Wang, X. Zhang, J. Zhang, S. Wan, S. Guo, G. Lu, J. Yao & X. Huang, "Precise tuning in platinum-nickel/nickel sulfide interface nanowires for synergistic hydrogen evolution catalysis", *Nat.*

- enhance direct methanol fuel cell electrodes behavior”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 43, pp. 16913–16921, 2018.
- [25] R. Yan, B. Jin, D. Li, J. Zheng, Y. Li & C. Qian, “One-step electrochemically co-deposited Pt nanoparticles/polyaniline composites with raspberry structures for methanol electro-oxidation”, *Synthetic Met.*, Vol. 235, pp. 110–114, 2018.
- [26] L. Brožová, P. Holler, J. Kovářová, J. Stejskal & M. Trchová, “The stability of polyaniline in strongly alkaline or acidic aqueous media”, *Polym. Degrad. Stabil.*, Vol. 93, pp. 592–600, 2008.
- [27] F. J. Liu, L. M. Huang, T. C. Wen, C. F. Li, S. L. Huang & A. Gopalan, “Platinum particles dispersed polyaniline-modified electrodes containing sulfonated polyelectrolyte for methanol oxidation”, *Synthetic Met.*, Vol. 158, pp. 767–774, 2008.
- [28] W. Jin, X. Huang, H. Cheng, T. Xu, F. Wang, X. Guo, Y. Wu, Y. Ying, Y. Wen & H. Yang, “Polyaniline hollow tubes loading tiny platinum nanoparticles for boosting methanol oxidation”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 483, pp. 489–495, 2019.
- [29] R. Yan, X. Sun, B. Jin, D. Li, J. Zheng & Y. Li, “Preparation of platinum/polyaniline/multi-walled carbon nanotube nanocomposite with sugarcoated haws structure for electrocatalytic oxidation of methanol”, *Synthetic Met.*, Vol. 250, pp. 146–151, 2019.
- [30] Z. Wang, G. Gao, H. Zhu, Z. Sun, H. Liu & X. Zhao, “Electrodeposition of platinum microparticle interface on conducting polymer film modified nichrome for electrocatalytic oxidation of methanol”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 9334–9340, 2009.
- [31] W. Zhou, C. Zhai, Y. Du, J. Xu & P. Yang, “Electrochemical fabrication of novel platinum-poly(5-nitroindole) composite catalyst and its application for methanol oxidation in alkaline medium”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 9316–9323, 2009.
- [32] ف. حیدری، ر. بازرگان لاری و م. ا. بحر العلوم، “ساخت و بررسی خواص نانوکامپوزیت طبیعی و زیست سازگار کایتوسن/مگنتیت”،
- “Catalytic oxidation of methanol on LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$) perovskite oxides”, *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 108, pp. 407–410, 1985.
- [17] M. S. Ekrami-Kakhki, N. Farzaneh & E. Fathi, “Superior electrocatalytic activity of Pt-SrCoO_{3-δ} nanoparticles supported on functionalized reduced graphene oxide-chitosan for ethanol oxidation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 42, pp. 21131–21145, 2017.
- [18] M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, M. S. Ekrami-Kakhki & R. Khaleghian-Moghadam, “Enhanced electrocatalytic properties of Pt-chitosan nanocomposite for direct methanol fuel cell by LaFeO₃ and carbon nanotube”, *J. Power Sources*, Vol. 248, pp. 130–139, 2014.
- [19] H. C. Yu, K. Z. Fung, T. C. Guo & W. L. Chang, “Syntheses of perovskite oxides nanoparticles La_{1-x}Sr_xMO_{3-δ} (M = Co and Cu) as anode electrocatalyst for direct methanol fuel cell”, *Electrochim. Acta*, Vol. 50, pp. 811–816, 2004.
- [20] M. S. Ekrami-Kakhki, Z. Yavari, J. Saffari & S. A. Ekrami-Kakhki, “Perovskite-type LaFeO₃ and LaFeO₃-CNTs nanocrystals as active anode for methanol oxidation in alkaline solutions”, *J. Electr. Eng.*, Vol. 4, pp. 88–99, 2016.
- [21] Z. Merati, J. Basiri Parsa & R. Babaei-Sati, “Electrochemically synthesized polypyrrole/MWCNTs-Al₂O₃ ternary nanocomposites supported Pt nanoparticles toward methanol oxidation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 43, pp. 20993–21005, 2018.
- [22] M. S. Ekrami-Kakhki, A. Naeimi & F. Donyagard, “Pt nanoparticles supported on a novel electrospun polyvinyl alcohol-CuO-Co₃O₄/chitosan based on Sesbania sesban plant as an electrocatalyst for direct methanol fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, pp. 1671–1685, 2019.
- [23] G. Foti, C. Mousty, K. Novy, C. Comninellis & V. Reid, “Pt/Ti electrode preparation methods: application to the electrooxidation of isopropanol”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 30, pp. 147–151, 2000.
- [24] Carrillo, T. J. Leo, O. Santiago, F. Acción, E. Moreno-Gordaliza & M. A. Raso, “Polypyrrole and platinum deposited onto carbon substrate to

- “Carbon- supported PdM (M=Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media”, *J. Power Sources*, Vol. 187, pp. 298–304, 2009.
- [41] Shafaei Douk, H. Saravani & M. Noroozifar, “A fast method to prepare Pd-Co nanostructures decorated on graphene as excellent electrocatalyst toward formic acid oxidation”, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 739, pp. 882–891, 2018.
- [42] Z. Yavari, M. Noroozifar & M. Khorasani-Motlagh, “Multifunctional catalysts toward methanol oxidation in direct methanol fuel cell”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 45, pp. 439–451, 2015.
- [43] M. S. Ekrami-Kakhki, N. Farzaneh, S. Abbasi, H. Beitollahi & S. A. Ekrami-Kakhki, “An investigation of methyl viologen functionalized reduced graphene oxide: chitosan as a support for Pt nanoparticles towards ethanol electrooxidation”, *Electron. Mater. Lett.*, Vol. 14, pp. 616–628, 2018.
- [44] Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou & Y. Kuang, “Electrodeposition of Pt–Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation”, *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 13, pp. 1764–1770, 2004.
- [45] Y. Zhao, R. Wang, Z. Han, C. Li, Y. Wang, B. Chi, J. Li & X. Wang, “Electrooxidation of methanol and ethanol in acidic medium using a platinum electrode modified with lanthanum-doped tantalum oxide film”, *Electrochim. Acta*, Vol. 151, pp. 544–551, 2015.
- فصلنامه علمی پژوهشی - فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۳، صفحه ۲۴۷–۲۵۶، ۱۳۹۴.
- [33] W. Zheng, R. Liu, D. Peng & G. Meng, “Hydrothermal synthesis of LaFeO₃ under carbonate-containing medium”, *Mater. Lett.*, Vol. 43, pp. 19–22, 2000.
- [34] K. Kakaei, A. Rahimi, S. Husseindoost, M. Hamidi, H. Javan & A. Balavandi, “Fabrication of Pt–CeO₂ nanoparticles supported sulfonated reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for ethanol oxidation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 41, pp. 3861–3869, 2016.
- [35] M. S. Ekrami-Kakhki, N. Farzaneh, S. Abbasi & B. Makiabadi, “Electrocatalytic activity of Pt nanoparticles supported on novel functionalized reduced graphene oxide-chitosan for methanol electrooxidation”, *J. Mater. Sci.: Mater. El.*, Vol. 28, pp. 12373–12382, 2017.
- [36] M. Noroozifarn, M. Khorasani-Motlagh, R. Khaleghian-Moghadam, M. Ekrami-Kakhki & M. Shahraki, “Incorporation effect of nanosized perovskite LaFe_{0.7}Co_{0.3}O₃ on the electrochemical activity of Pt nanoparticles-multi walled carbon nanotube composite toward methanol oxidation”, *J. Solid State Chem.*, Vol. 201, pp. 41–47, 2013.
- [37] H. Zhao, Z. Zheng, J. Li, H. Jia, K. Wong, Y. Zhang & W. M. Lau, “Substitute of expensive Pt with improved electrocatalytic performance and higher resistance to CO poisoning for methanol oxidation: the case of synergistic Pt-Co₃O₄ nanocomposite”, *Nano-Micro Lett.*, Vol. 5, pp. 296–302, 2013.
- [38] R. S. Amin, R. M. Abdel Hameed, K. M. El-Khatib, H. El-Abd & E. R. Souaya, “Effect of preparation conditions on the performance of nano Pt-CuO/C electrocatalysts for methanol electro-oxidation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 18870–18881, 2012.
- [39] K. Ding, Z. Jia, Q. Wang, X. He, N. Tian, R. Tong & X. Wang, “Electrochemical behavior of the self-assembled membrane formed by calmodulin (CaM) on an Au substrate”, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 513, pp. 67–71, 2001.
- [40] Q. He, W. Chen, S. Mukerjee, S. Chen & F. Laufek,

Synthesis and study of the highly effective catalytic activity of the Pt-LaFeO₃ nanoparticles supported on polyaniline-chitosan for methanol electro-oxidation

Somaye Khammarnia¹, Jilla Saffari², Mehri-Saddat Ekrami-Kakhki^{3, *}, Alireza Akbari⁴

1- PhD Student, Chemistry Department, Payame Noor University, Tehran, Iran

2- Assistant Professor, Department of Chemistry, Zahedan Branch, Islamic Azad University, Zahedan, Iran

3- Assistant professor, Central Research Laboratory, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan, Iran

4- Associate professor, Chemistry Department, Payame Noor University, Tehran, Iran

*Corresponding Author: Ekrami@esfarayen.ac.ir

Abstract

In this study, polyaniline (PA) accompanied by chitosan (CH) were used as effective and proper support for nanoparticles. LaFeO₃ (LFO) nanoparticles were synthesized by sol-gel method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) techniques. Pt-LFO/PA-CH Nano catalyst was prepared by chemical reduction of H₂PtCl₆ by NaBH₄ on PA-CH support in the presence of LFO nanoparticles. The morphology and distribution of nanoparticles were determined by transmission electron microscopy (TEM) images. The catalytic activity of Pt-LFO/PA-CH Nano catalyst for methanol electro-oxidation was studied through cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The effects of some experimental factors for methanol electro-oxidation, such as methanol concentration, scan rate and temperature were studied on the prepared catalyst. The activation energy of the anodic peak of methanol oxidation at Pt-LFO/PA-CH was also calculated and its value was obtained 14.17 kJ mol⁻¹. The catalytic activity of Pt-LFO/PA-CH catalyst for methanol electro-oxidation was compared with Pt/PA-CH catalyst. The electrochemically active surface area of Pt-LFO/PA-CH catalyst (77.46 m²g⁻¹_{Pt}) was obtained more than Pt/PA-CH (54.69 m²g⁻¹_{Pt}). At methanol concentration of 1.76 M, the anodic peak current density of methanol oxidation at Pt-LFO/PA-CH (377.58 mA cm⁻²) was obtained more than Pt/PA-CH catalyst (203.67 mA cm⁻²). Higher electrochemically active surface area and current density of Pt-LFO/PA-CH for methanol oxidation indicating very improved catalytic activity of Pt-LFO/PA-CH for methanol electro-oxidation. Thus, the prepared catalyst can be utilized as effective catalyst for methanol electro-oxidation in direct methanol fuel cells.

Keywords:

Polyaniline, Chitosan, LaFeO₃, Pt, Methanol Electro-Oxidation.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Somaye Khammarnia, Jilla Saffari, Mehri-Saddat Ekrami-Kakhki, Alireza Akbari, Synthesis and study of the highly effective catalytic activity of the Pt-LaFeO₃ nanoparticles supported on polyaniline-chitosan for methanol electro-oxidation, *New Process in Material Engineering*, 2019, 13(4), 43-55.