

فعالیت الکتروکاتالیزوری بهبود یافته نانوذرات پلاتین استرانسیم کبالت اکسید قرار داده شده بر روی گرافن اکسید کاهش یافته برای الکترواکسیداسیون متانول

مهری السادات اکرامی کاخکی^{۱*}، ناهید فرزانه^۱، صدیقه عباسی^۱

^۱مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۱/۲۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۵/۰۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۷/۰۷

چکیده در این مطالعه، گرافن اکسید با روش اصلاح شده هامر تهیه شد و به عنوان بستری برای پراکنده ساختن نانوذرات استفاده گردید. نانوذرات استرانسیم کبالت اکسید تهیه و با روش پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی شدند. آنها به همراه نانوذرات پلاتین در بستر گرافن اکسید کاهش یافته برای تهیه کاتالیست پلاتین- استرانسیم کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته (Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO) استفاده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نشان دادن مورفولوژی و توزیع نانوذرات استفاده شدند. فعالیت کاتالیزوری کاتالیست تهیه شده برای الکترواکسیداسیون متانول با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و طیف-سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی گردید و با فعالیت کاتالیزوری کاتالیست پلاتین-گرافن اکسید کاهش یافته (Pt-RGO) مقایسه شد. اثرات برخی عوامل تجربی موثر بر اکسایش متانول در سطح کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO مانند غلظت متانول، دما و سرعت روبش بررسی گردید و شرایط بهینه پیشنهاد شدند. کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO فعالیت کاتالیزوری بهتری را برای اکسایش متانول نسبت به کاتالیست Pt-RGO از خود نشان داد که نشان می‌دهد Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO می‌تواند به عنوان کاتالیستی نویدبخش برای کاربرد در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم به کار رود. **کلمات کلیدی:** گرافن اکسید، استرانسیم کبالت اکسید، متانول، پیل‌های سوختی.

Improved Electrocatalytic Activity of Pt-SrCoO_{3-δ} Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide for Methanol Electrooxidation

Mehri-Saddat Ekrami-Kakhki^{1*}, Nahid Farzaneh¹, Sedigheh Abbasi¹

¹Esfarayan University of Technology, Esfarayan, Iran.

Abstract In this study, graphene oxide was prepared by a modified Hummers' method and used as support for dispersing of nanoparticles. SrCoO_{3-δ} nanoparticles were prepared and characterized by X-ray diffraction technique. They were used accompanied by Pt nanoparticles on the reduced graphene oxide (RGO) support for preparing of Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO catalyst. Transmission electron microscopy images were used to show the morphology and distribution of nanoparticles. The catalytic activity of the prepared catalyst was investigated for methanol electrooxidation by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques and compared with the catalytic activity of Pt-RGO catalyst. The effects of some experimental parameters affecting on methanol oxidation such as methanol concentration, temperature and scan rate were investigated on Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO catalyst and the optimum conditions were suggested. Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO catalyst showed better catalytic activity for methanol oxidation compared with Pt-RGO catalyst indicating that Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO can be used as a promising catalyst for application in direct methanol fuel cells.

Keywords: Graphene oxide, SrCoO_{3-δ}, Methanol, Fuel cells.

۱- مقدمه

امروزه، به دلیل بحران انرژی و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از آلودگی سوخت‌های فسیلی، منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر بسیار مورد نیاز هستند. پیل‌های سوختی، سیستم‌های تبدیل انرژی هستند که می‌توانند به‌طور مستقیم، بدون آلودگی و با راندمان بالا انرژی الکتریکی را از انرژی شیمیایی تولید کنند [۱]. در میان تمام انواع پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی متانولی مستقیم توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. این مسئله به دلیل چگالی انرژی بالاتر سوخت متانول مایع نسبت به سوخت‌های گازی مانند هیدروژن، دسترسی آسان به متانول به عنوان سوخت، ذخیره‌سازی و حمل و نقل آسان متانول، دمای عملکردی پایین، انتشار بسیار کم مواد آلاینده و آلودگی بسیار اندک حاصل از عملکرد پیل و سادگی واکنش اکسایش متانول می‌باشد [۲-۴].

پلاتین (Pt) فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی برای اکسایش متانول دارد و به‌طور گسترده برای بهبود واکنش اکسیداسیون متانول در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم مورد استفاده قرار گرفته است [۶و۵]. ولی گران‌قیمت است و به آسانی با گونه‌های کربنی جذب شده مانند کربن مونوکسید که در فرآیند اکسایش متانول تولید می‌شود، مسموم می‌گردد [۷]. برای بهبود فعالیت کاتالیزوری کاتالیست‌های پلاتین و کاهش مسمومیت آنها، عناصر دیگری به پلاتین افزوده می‌شوند. استفاده از نانوالیازهای دو فلزی و فلزاتی مانند نیکل، کبالت، آهن، کروم، طلا و پالادیم به همراه پلاتین، فعالیت کاتالیزوری آن را برای الکترواکسیداسیون متانول بهبود می‌بخشد [۸-۱۱]. آلیاز نمودن پلاتین با فلزات دیگر سبب کاهش اثر مسمومیت کربن مونوکسید می‌شود [۱۲]. نانوالیازهای پلاتین-روتینیم فعالیت کاتالیزوری بهتری را نسبت به پلاتین برای اکسایش متانول نشان می‌دهند ولی گران‌قیمت هستند و به دلیل سمیت برای کاربردهای صنعتی نامطلوب می‌باشند [۱۳]. کامپوزیت‌های Pt/ABO₃ گوناگونی با دارا بودن اتم روتینیم در مکان B سنتز شدند که فعالیت کاتالیزوری قابل‌مقایسه‌ای نسبت به آلیازهای پلاتین-روتینیم داشتند [۱۴]. حضور یون‌های عناصر واسطه، فرآیند اکسایش متانول را بهبود می‌بخشد و با اکسایش کربن مونوکسیدهای تولید شده به کربن دی‌اکسید،

تشکیل کربن مونوکسید را کاهش می‌دهد. از این‌رو پروسکایت‌ها پتانسیل بسیار خوبی برای کاربرد در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم دارند [۱۵]. روش دیگری که برای بهبود فعالیت کاتالیزوری کاتالیست‌های پلاتین به‌کار می‌رود، استفاده از مواد بستر^۱ برای کاتالیست‌ها است. استفاده از بستر مناسب نقش مهمی را در اندازه ذرات، پایداری، فعالیت کاتالیزوری و توزیع نانوذرات فلزی ایفا می‌کند [۱۶و۱۷]. برای این منظور، بسترهای گوناگونی برای تهیه کاتالیست‌های پلاتین استفاده شده است. مواد کربنی گوناگونی مانند نانولوله-های کربنی [۱۸]، نانوالیاف کربنی [۱۹] و گرافن [۲۰] به عنوان بستر برای کاتالیست‌ها در پیل‌های سوختی استفاده شده‌اند. در سال‌های اخیر گرافن به دلیل ویژگی‌های الکترونی بسیار ویژه خود به عنوان بستر برای بهبود خواص کاتالیزوری استفاده شده است. یک روش تولید نانورقه‌های گرافن، کاهش شیمیایی گرافن اکسید^۲ (GO) می‌باشد. گرافن اکسید کاهش یافته^۳ (RGO) به عنوان یک ماده بستر بسیار جالب‌توجه برای کاتالیست‌ها شناخته می‌شود. این امر به دلیل مساحت سطح ویژه بالا [۲۱]، هدایت الکترونی بسیار خوب و پایداری شیمیایی آن می‌باشد.

در این بررسی، نانوذرات استرانسیم کبالت اکسید به‌طور موفقیت‌آمیز سنتز شد و نانوکامپوزیت پلاتین-استرانسیم کبالت اکسید- گرافن اکسید کاهش یافته (Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO) تهیه گردید. فعالیت کاتالیزوری کاتالیست تهیه شده برای الکترواکسیداسیون متانول مورد ارزیابی قرار گرفت و با فعالیت کاتالیزوری پلاتین- گرافن اکسید کاهش یافته (Pt-RGO) مقایسه گردید. فعالیت کاتالیزوری کاتالیست‌های تهیه شده با روش‌های الکتروشیمیایی گوناگون مانند ولتامتری چرخه‌ای^۴ (CV) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۵ (EIS) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند استفاده از نانوذرات استرانسیم کبالت اکسید به همراه پلاتین، فعالیت کاتالیزوری آن را به‌طور چشم‌گیری بهبود می‌بخشد و کاتالیست Pt-SrCoO₃

¹ Support

² Graphene oxide

³ Reduced graphene oxide

⁴ Cyclic voltammetry

⁵ Electrochemical impedance spectroscopy

آون در 100°C برای هشت ساعت خشک گردید. پودر خشک شده در کوره در 900°C برای چهار ساعت حرارت داده شد. سپس، استرانسیم کبالت اکسید تهیه و شناسایی گردید.

۳-۲ تهیه نانوکامپوزیت پلاتین- استرانسیم کبالت اکسید- گرافن اکسید کاهش یافته ($\text{Pt-SrCoO}_{3-\delta}$ -RGO)

برای تهیه نانوکامپوزیت، گرافن اکسید تهیه شده و دو میلی گرم نانوکاتالیست استرانسیم کبالت اکسید در ۲۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر پراکنده شدند. مخلوط برای یک ساعت اولتراسونیک شد و پس از افزایش ۲۵ میکرولیتر هگزاکلروپلاتینیک اسید ۱ M، برای یک ساعت هم زده شد. سپس ۵۰ میکرولیتر سدیم بوروهیدرات ۵ M به مخلوط اضافه گردید و برای ۲۴ ساعت هم زده شد. مخلوط سانتریفیوژ شده و پس از شستشو در 60°C برای ۱۲ ساعت خشک گردید.

۴-۲ آماده سازی الکتروود

بررسی های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات اتولب و با استفاده از یک سل سه الکترودی با الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع (SCE) و الکترودهای پلاتین و کربن شیشه ای (GC) به ترتیب به عنوان الکترودهای کمکی و کار انجام شدند. برای تهیه الکتروود، پنج میکرولیتر مخلوط تهیه شده از پلاتین- استرانسیم کبالت اکسید- گرافن اکسید کاهش یافته در سطح الکتروود کربن شیشه ای قرار داده شد و در دمای اتاق خشک گردید. الکتروود اصلاح شده مورد نظر تهیه شد. مقدار پلاتین بارگذاری شده در سطح الکتروود کار توسط طیفسنجی نشر نوری- پلاسما میزدوج القایی (ICP-OES)^۱ تعیین گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ شناسایی نانوکامپوزیت

کاتالیست استرانسیم کبالت اکسید ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$) تهیه شده با روش پراش اشعه ایکس^۲ (XRD) شناسایی شد. شکل ۱a

RGO- فعالیت کاتالیزوری و پایداری بسیار خوبی را برای اکسیداسیون متانول از خود نشان می دهد.

۲- مواد و روش ها

سولفوریک اسید (۹۸٪)، آب اکسیژنه (۳۰٪)، هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، پودر گرافیت (۹۹٫۵٪)، نیتریک اسید و پتاسیم پرمنگنات (۹۹٪) از مرک خریداری و برای تهیه گرافن اکسید استفاده شدند. استرانسیم نترات (۹۹٪)، کبالت کلرید شش آبه، اکتانویک اسید و سدیم هیدروکسید از مرک تهیه شدند و برای سنتز نانوکاتالیست استرانسیم کبالت اکسید مورد استفاده قرار گرفتند. هگزاکلروپلاتینیک اسید و سدیم بوروهیدرات از مرک خریداری و برای تهیه نانوذرات پلاتین استفاده شدند. متانول از مرک خریداری شد و اکسایش آن بررسی گردید.

۲-۱ تهیه گرافن اکسید (GO)

گرافن اکسید با روش اصلاح شده هامر تهیه شد [۲۲]. به طور خلاصه، مقادیر مناسب از سولفوریک اسید و نیتریک اسید (۳:۱) با ۲٫۵ گرم پودر گرافیت مخلوط گردید. مخلوط برای ۲۴ ساعت به شدت هم زده شد، سپس سانتریفیوژ و خشک گردید. به پودر خشک در یک بشر، ۲۵ میلی لیتر استون اضافه شده و برای ۳۰ دقیقه اولتراسونیک شد. پس از خشک شدن، ۱۱۵ میلی لیتر سولفوریک اسید اضافه گردید و هم زده شد. حمام یخ تهیه گردید و ۱۵ گرم پتاسیم پرمنگنات بسیار به آرامی اضافه شد. پس از افزایش آب دوبار تقطیر، مخلوط با هیدروکلریک اسید ۵٪، سانتریفیوژ و با آب شستشو شد. مخلوط خشک و شناسایی گردید و به عنوان گرافن اکسید مورد استفاده قرار گرفت.

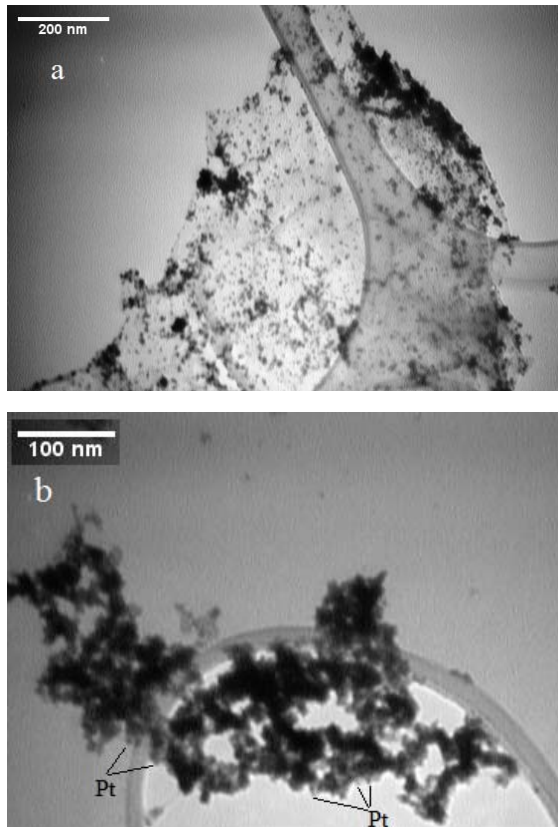
۲-۲ تهیه کاتالیست استرانسیم کبالت اکسید

برای تهیه کاتالیست استرانسیم کبالت اکسید، ۱۰ میلی لیتر کبالت اکسید ۰٫۱ M با ۱۰ میلی لیتر استرانسیم نترات M ۰٫۱ مخلوط گردید. پس از افزایش دو میلی لیتر اکتانویک اسید و رساندن pH به هفت، مخلوط هم زده شد و در حمام آب در 80°C برای یک ساعت حرارت داده شد. مخلوط حاصل در

^۱ Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy

^۲ X-ray diffraction

شود نانوذرات پلاتین و استرانسیم کبالت اکسید، توزیع یکنواختی در گرافن اکسید کاهش یافته دارند.



شکل ۲. تصاویر TEM نانوکامپوزیت های (a) Pt-RGO و (b) Pt-SrCoO_{3-δ}.

۲-۳ بررسی های الکتروکاتالیزوری

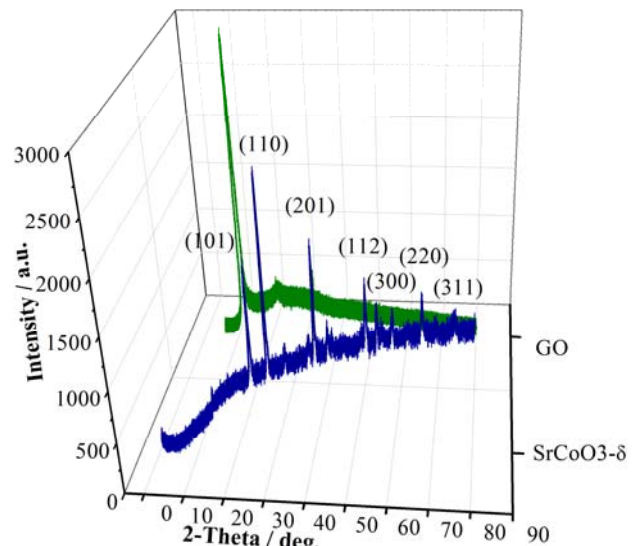
۳-۲-۱ سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی (EAS)^۲

سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی عامل مهمی در ارزیابی فعالیت کاتالیزوری کاتالیست های تهیه شده می باشد. سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی می تواند با اندازه گیری بارهای حاصل از جذب و واجذب هیدروژن در منحنی های ولتامتری چرخه ای در محیط سولفوریک اسید ۰٫۵ M و با استفاده از معادله زیر به دست آید [۲۴]:

$$EAS = \frac{Q_H}{0.21 \times [Pt]} \quad (1) \quad \text{معادله (۱)}$$

Q_H بار کولمبی برای جذب و واجذب هیدروژن است، 0.21 mC cm^{-2} مربوط به جذب تک لایه هیدروژن در سطح نانوذرات پلاتین می باشد و $[Pt]$ مقدار پلاتین بارگذاری شده در سطح الکتروود کربن شیشه ای است [۲۵] و مقدار آن برای کاتالیست های تهیه شده 0.041 mg cm^{-2} است. منحنی های

الگوی پراش اشعه ایکس گرافن اکسید سنتز شده را با پیک پراشی در $11^\circ = 02^\circ$ نشان می دهد. الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیست استرانسیم کبالت اکسید به خوبی در شکل ۱b نشان داده می شود [۲۳]. همان طور که مشاهده می شود، پیک ها بسیار تیز هستند که نشان دهنده بلورینگی بالای کاتالیست استرانسیم کبالت اکسید می باشد. الگوهای استرانسیم کبالت اکسید، پیک های پراش مشخصه مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۲۰۱)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) را به ترتیب در 2θ در 32.6° ، 28.6° ، 43.9° ، 55.7° ، 58.4° ، 68.4° و 75.5° نشان می دهند که بیانگر ساختار هگزاگونال نمونه استرانسیم کبالت اکسید است. هم چنین، پارامترهای شبکه $a = 5.485 \text{ \AA}$ و $b = 5.485 \text{ \AA}$ و $c = 4.137 \text{ \AA}$ می باشند.



شکل ۱. الگوهای پراش اشعه ایکس گرافن اکسید و استرانسیم کبالت اکسید.

اندازه ذرات و چگونگی پراکندگی ذرات نانوکامپوزیت- های Pt-RGO و Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲).

تصویر TEM نانوکامپوزیت Pt-RGO در شکل ۲a نشان داده می شود. اندازه نانوذرات پلاتین در محدوده سه تا هفت نانومتر قرار دارد. تصویر TEM نانوکامپوزیت Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در شکل ۲b نشان داده می شود. متوسط اندازه نانوذرات پلاتین حدود پنج نانومتر و نانوذرات استرانسیم کبالت اکسید در محدوده ۲۰ تا ۳۰ نانومتر است. همان طور که مشاهده می -

² Electrochemically active surface area

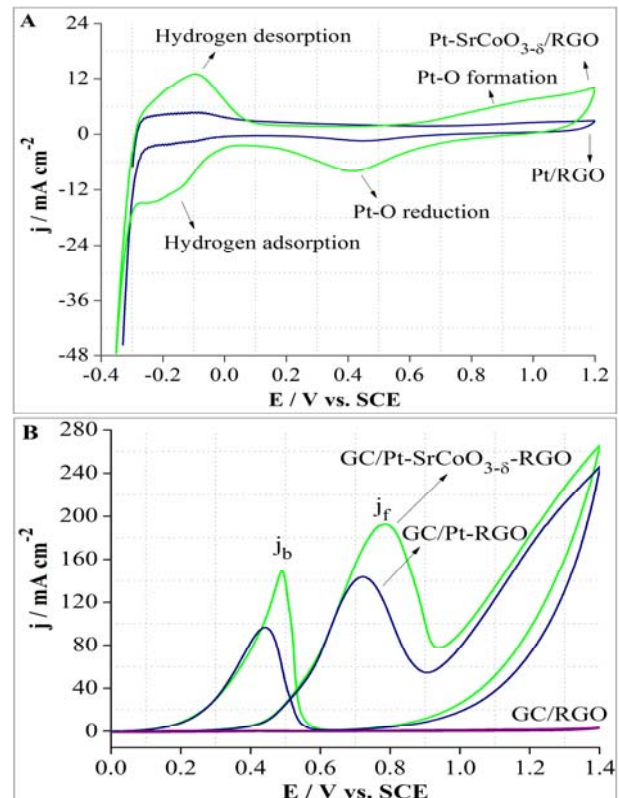
¹ Transmission electron microscopy

متانول ۱،۷۶ M و سولفوریک اسید ۰،۵ M و سرعت روبش 100 mV s^{-1} ثبت شدند (شکل ۳B). همانطور که مشاهده می‌شود، هیچ پیک برای اکسایش متانول در الکتروکاتالیزور GC/RGO مشاهده نشد که نشان می‌دهد این الکتروکاتالیزور هیچ فعالیت کاتالیزوری برای واکنش اکسایش متانول ندارد. ولتاموگرام‌های الکتروکاتالیزورهای GC/Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO و GC/Pt-RGO دو پیک اکسایشی را برای اکسایش متانول نشان می‌دهند. اولین پیک آندی در روبش رفت مشاهده می‌گردد (j_f) که به الکترواکسیداسیون متانول نسبت داده می‌شود. دومین پیک اکسایشی در روبش برگشت (j_b) مشاهده می‌گردد که مربوط به اکسایش حدواسط‌های تولید شده در طول الکترواکسیداسیون متانول می‌باشد [۲۷]. برای GC/Pt-RGO، اولین پیک اکسایشی اکسایش متانول در روبش رفت حدود ۰،۶۸۶ V (E_f) مشاهده شد، درحالی‌که دومین پیک اکسایش متانول در روبش برگشت حدود ۰،۴۶۱ V (E_b) مشاهده گردید. همانطور که در شکل ۳B نشان داده می‌شود، الکتروکاتالیزور GC/Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO چگالی جریان بالاتری را نسبت به GC/Pt-RGO برای الکترواکسیداسیون متانول دارد که نشان می‌دهد این کاتالیست در مقایسه با Pt-RGO، فعالیت الکتروکاتالیزوری بهتری برای اکسایش متانول دارد [۲۸]. پتانسیل آستانه اکسایش متانول در الکتروکاتالیزور GC/Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO (۰،۲۹۷ V) منفی‌تر از پتانسیل آستانه GC/Pt-RGO (۰،۳۲۰ V) است که نشان‌دهنده فعالیت کاتالیزوری بهبود یافته الکتروکاتالیزور GC/Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO برای اکسایش متانول می‌باشد. به‌علاوه، این امر نشان می‌دهد که الکترواکسایش متانول در الکتروکاتالیزور GC/Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO آسان‌تر از الکتروکاتالیزور GC/Pt-RGO است [۲۹ و ۳۰]. داده‌های الکتروشیمی اکسایش متانول در سطح دو کاتالیست تهیه شده در جدول ۱ نشان داده می‌شود.

جدول ۱. داده‌های الکتروشیمی اکسایش متانول در کاتالیست‌های تهیه شده در محلول متانول ۱،۷۶ M و سولفوریک اسید ۰،۵ M

catalyst	Onset potential (V)	E_f (V)	j_f (mA cm^{-2})	E_b (V)	j_b (mA cm^{-2})
Pt-RGO	۰،۳۲۰	۰،۶۸۶	۱۴۰،۵۹۴	۰،۴۶۱	۹۲،۴۰۸
Pt-SrCoO _{3-δ} -RGO	۰،۲۹۷	۰،۷۷۶	۱۹۱،۹۴۹	۰،۴۸۸	۱۴۸،۴۵۷

ولتامتری چرخه‌ای کاتالیست‌های Pt-RGO و Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در سولفوریک اسید ۰،۵ M در شکل ۳A نشان داده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود در دو کاتالیست تهیه شده، جذب و واجذب هیدروژن در محدوده ۰،۰۵- تا ۰،۲۵- ولت صورت می‌پذیرد. علاوه بر این، تشکیل پلاتین اکسید (در پتانسیل‌های بیشتر از ۰،۵ ولت) و کاهش پلاتین اکسید (در پتانسیل حدود ۰،۴ ولت) به ترتیب در روبش رفت و برگشت صورت می‌پذیرد [۲۶]. با مقادیر یکسان بارگذاری پلاتین، مقدار سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی برای کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ارزیابی گردید که بسیار بیشتر از $21,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ برای Pt-RGO، می‌باشد و نشان می‌دهد کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO مکان‌های فعال بیشتری برای اکسایش متانول در مقایسه با کاتالیست Pt-RGO دارد.

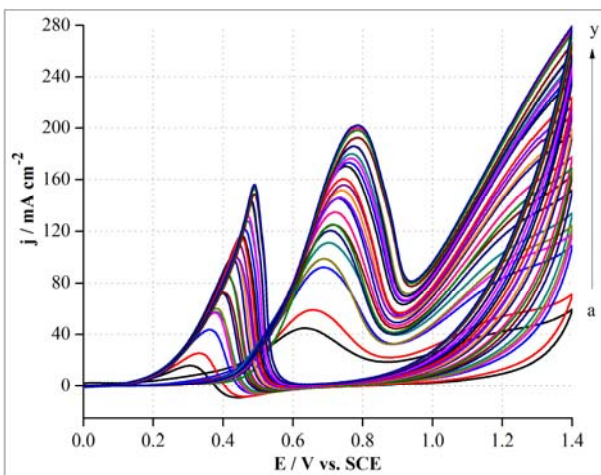


شکل ۳. (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کاتالیست‌های تهیه شده در محلول سولفوریک اسید ۰،۵ M (B) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکاتالیست‌های تهیه شده برای الکترواکسیداسیون متانول در محلول متانول ۱،۷۶ M و سولفوریک اسید ۰،۵ M.

۲-۲-۳ الکترواکسیداسیون متانول

خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروکاتالیزور کار اصلاح شده با نانوکاتالیست Pt-RGO (GC/Pt-RGO) و Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO (GC/Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO) برای اکسایش متانول بررسی شد. ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکاتالیست‌های اصلاح شده در محلول آبی

اثر غلظت متانول بر فعالیت الکتروکاتالیزوری کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در شکل ۵ مطالعه می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت متانول، چگالی جریان پیک آندی اکسایش متانول افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت متانول از ۰٫۰۸ M تا ۱٫۷۶ M، چگالی جریان پیک آندی از ۴۳٫۳۴ تا ۱۸۷٫۲۳ mA cm⁻² افزایش می‌یابد. در غلظت‌های متانول بالاتر از ۱٫۷۶ M، تغییر محسوسی در چگالی جریان آندی مشاهده نمی‌شود که این امر شاید به دلیل اشباع شدن مکان‌های فعال در سطح نانوذرات پلاتین برای اکسایش متانول می‌باشد [۳۳]. هم‌چنین با افزایش غلظت متانول از ۰٫۰۸ M تا ۱٫۷۶ M، پتانسیل پیک آندی اکسایش متانول در سطح کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO از ۰٫۶۰۵ ولت به ۰٫۷۵۴ ولت افزایش می‌یابد. دلیل جابجایی پتانسیل به سمت پتانسیل‌های مثبت، افزایش مسمومیت سطح کاتالیست پلاتین با افزایش غلظت متانول می‌باشد [۳۳].

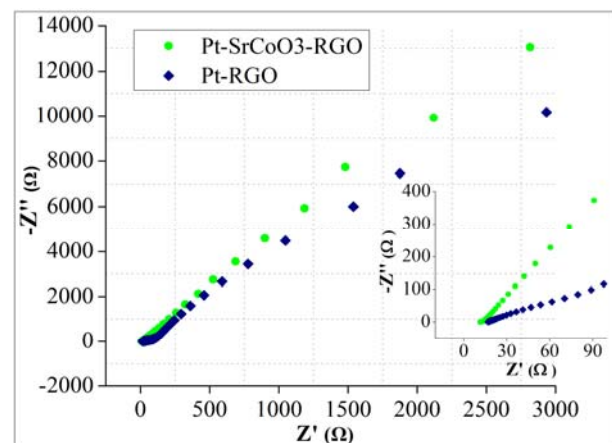


شکل ۵. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای برای اکسایش متانول در سطح کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در محلول سولفوریک اسید ۰٫۵ M و غلظت‌های گوناگون متانول: (a) ۰٫۰۸، (b) ۰٫۱۶، (c) ۰٫۲۴، (d) ۰٫۳۲، (e) ۰٫۴۱، (f) ۰٫۴۸، (g) ۰٫۵۶، (h) ۰٫۶۴، (i) ۰٫۷۲، (j) ۰٫۷۹، (k) ۰٫۸۷، (l) ۰٫۹۵، (m) ۱٫۰۳، (n) ۱٫۱، (o) ۱٫۱۸، (p) ۱٫۲۵، (q) ۱٫۳۲، (r) ۱٫۳۹، (s) ۱٫۴۷، (t) ۱٫۵۴، (u) ۱٫۶۲، (v) ۱٫۶۹، (w) ۱٫۷۶، (x) ۱٫۸۳، (y) ۱٫۹ M.

فعالیت الکتروکاتالیزوری کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO برای الکترواکسیداسیون متانول در دماهای گوناگون از ۲۰ تا ۵۰ °C در سرعت روبش ۱۰۰ mV s⁻¹ مطالعه شد (شکل ۶A). همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما، چگالی جریان پیک آندی افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که در دمای بالاتر، ساختار کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO مکان‌های فعال

۳-۳ طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

مطالعات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای بررسی رفتار کاتالیست‌های Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO و Pt-RGO در الکترواکسیداسیون متانول انجام شدند. رفتار الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها برای اکسایش متانول با منحنی‌های نایکوئیست بررسی شد که در شکل ۴ نشان داده می‌شود [۳۱]. مطالعه امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده ۱×۱۰^۴ تا ۱۰^{-۲} هرتز در پتانسیل مدار باز در محلول سولفوریک اسید ۰٫۵ M و متانول ۱٫۷۶ M صورت پذیرفت. در منحنی‌های نایکوئیست کاتالیست‌های تهیه شده یک نیم‌دایره بسیار کوچک در ناحیه فرکانس بالا وجود دارد که مربوط به فرآیند انتقال بار در سطح مشترک الکترولیت و الکتروود است و یک خط در ناحیه فرکانس پایین وجود دارد که به فرآیند نفوذ در الکترودهای تهیه شده نسبت داده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد، کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO قطر نیم‌دایره کوچک‌تر و خط مستقیم عمودی تری نسبت به کاتالیست Pt-RGO دارد که نشان می‌دهد کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO سینتیک سریع‌تری برای فرآیند نفوذ یونی و واکنش انتقال بار سریع‌تری برای واکنش اکسایش متانول دارد [۳۲].

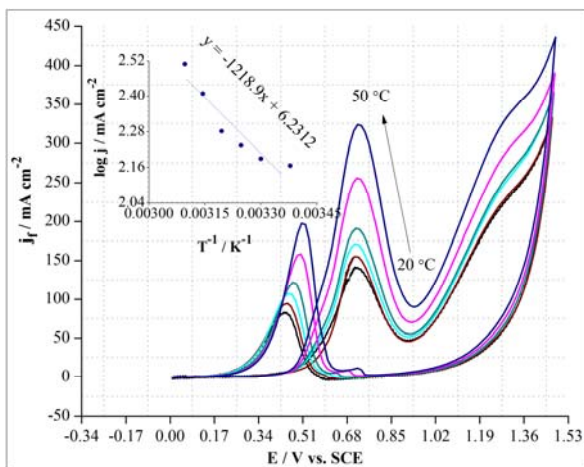


شکل ۴. منحنی‌های نایکوئیست کاتالیست‌های تهیه شده در محلول متانول ۱٫۷۶ M و سولفوریک اسید ۰٫۵ M.

۳-۴ عوامل موثر بر اکسایش متانول

عوامل متعددی از جمله غلظت متانول، دما و سرعت روبش بر فعالیت کاتالیزوری کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در الکترواکسیداسیون متانول تاثیر می‌گذارند. از این‌رو، این عوامل بررسی شدند.

اثر دما بر فعالیت کاتالیزوری کاتالیست Pt-RGO نیز در دماهای ۲۰ تا ۵۰ °C بررسی گردید و در شکل ۷ نشان داده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌گردد با افزایش دما، چگالی جریان پیک آندی اکسایش متانول افزایش می‌یابد. انرژی فعال-سازی پیک آندی اکسایش متانول نیز مطابق با رابطه آرنیوس محاسبه گردید و مقدار آن $10,133 \text{ kJ mol}^{-1}$ به دست آمد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک آندی اکسایش متانول در سطح کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO انرژی فعال‌سازی کمتری نسبت به کاتالیست Pt-RGO دارد بنابراین اکسایش متانول در کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO آسان‌تر صورت می‌گیرد.



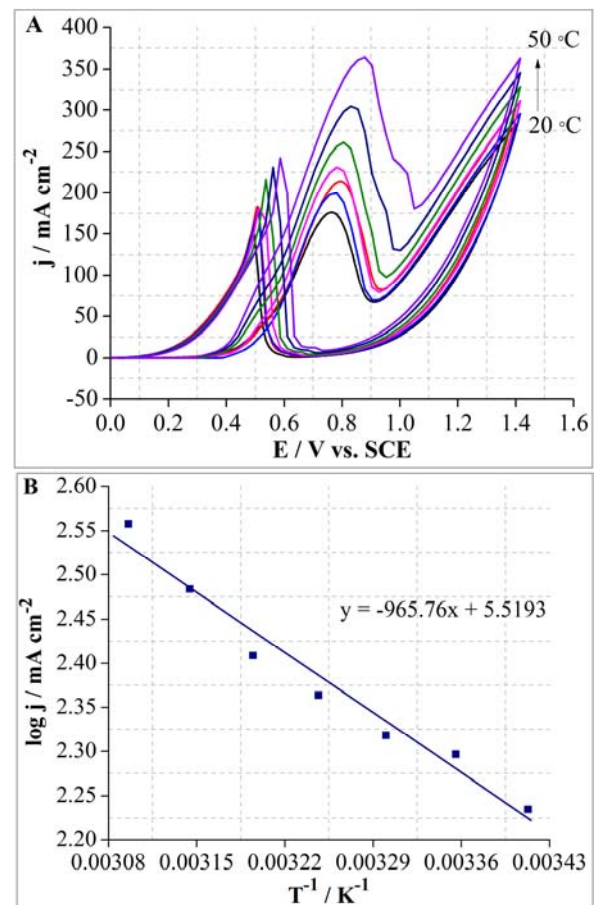
شکل ۷. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای Pt-RGO در دماهای ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ °C در محلول سولفوریک اسید ۰.۵ M و متانول ۱.۷۶ M. منحنی آرنیوس $\log j$ بر حسب T^{-1} نیز نشان داده شده است.

فعالیت الکتروکاتالیزوری کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO برای الکترواکسیداسیون متانول در سرعت‌های روبش گوناگون ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰، ۱۳۰، ۱۶۰ و 190 mV s^{-1} در محلول سولفوریک اسید ۰.۵ M و متانول ۱.۷۶ M بررسی شد (شکل ۸). همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، چگالی جریان پیک آندی اکسایش متانول با افزایش سرعت روبش، افزایش می‌یابد. همچنین ارتباط خطی بین جذر سرعت روبش ($v^{0.5}$) و چگالی جریان آندی (j) وجود دارد که نشان می‌دهد واکنش اکسایش متانول با نفوذ متانول از محلول به سطح الکتروکاتالیزور اصلاح شده کنترل می‌شود [۳۵].

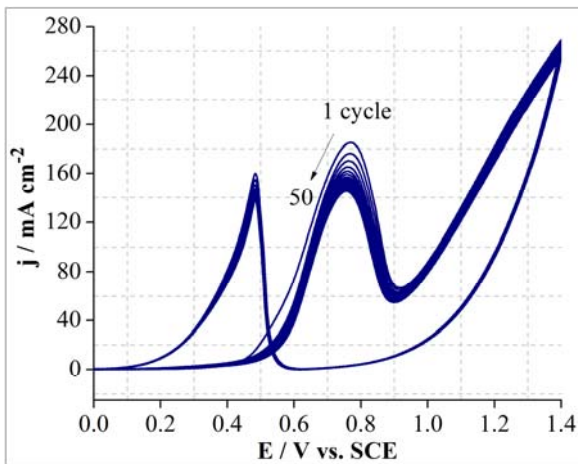
در دسترس بیشتری برای مشارکت در واکنش اکسایش متانول وجود دارد [۳۴]. با افزایش دما از ۲۰ تا ۵۰ °C، چگالی جریان آندی اکسایش متانول در کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO از ۱۷۱/۶۶ تا $361/19 \text{ mA cm}^{-2}$ افزایش می‌یابد. انرژی فعال-سازی پیک آندی اکسایش متانول در Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO نیز محاسبه شد. منحنی آرنیوس لگاریتم چگالی جریان پیک آندی ($\log j$) بر حسب T^{-1} در کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در شکل ۶B نشان داده می‌شود. انرژی فعال‌سازی با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

$$\frac{\partial \ln j}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H^*}{R} \quad \text{معادله (۲)}$$

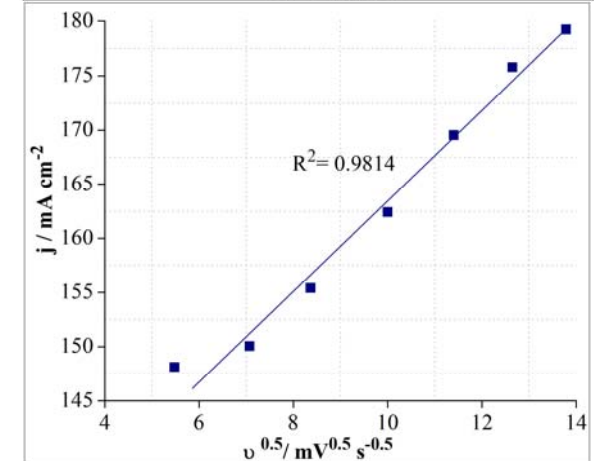
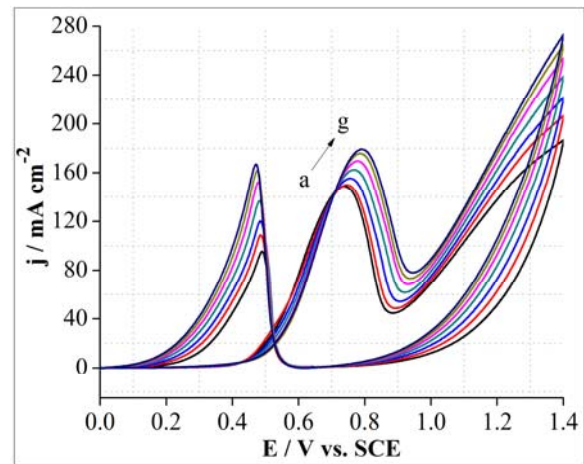
در این معادله، ΔH^* انرژی فعال‌سازی، R ثابت گازها، j جریان پیک آندی و T دما است. انرژی فعال‌سازی پیک آندی اکسایش متانول در Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO، $8,029 \text{ kJ mol}^{-1}$ محاسبه گردید.



شکل ۶. (A) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در دماهای ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ °C در محلول سولفوریک اسید ۰.۵ M و متانول ۱.۷۶ M. (B) منحنی آرنیوس $\log j$ بر حسب T^{-1} .



شکل ۹. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در طول ۵۰ چرخه در محلول سولفوریک اسید ۰٫۵ M و متانول ۱٫۷۶ M.



شکل ۸. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در محلول سولفوریک اسید ۰٫۵ M و متانول ۱٫۷۶ M در سرعت‌های رویش گوناگون ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰، ۱۳۰، ۱۶۰، ۱۹۰ mV s⁻¹. چگالی جریان پیک آندی اکسایش متانول بر حسب جذر سرعت رویش نیز نشان داده می‌شود.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، نانوکاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO به‌طور موفقیت‌آمیزی تهیه و شناسایی شد. فعالیت الکتروکاتالیزوری کاتالیست تهیه شده برای الکترواکسیداسیون متانول بررسی شد و با فعالیت کاتالیزوری کاتالیست Pt-RGO مقایسه گردید. نتایج نشان دادند که استفاده از نانوذرات استرانسیم کبالت اکسید به همراه نانوذرات پلاتین به‌طور چشم‌گیری عملکرد نانوذرات پلاتین را برای اکسایش متانول افزایش می‌دهد. با توجه به سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی و چگالی جریان پیک آندی، کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO فعالیت کاتالیزوری بسیار بالاتری را نسبت به Pt-RGO برای اکسایش متانول از خود نشان داد. بررسی‌های انجام شده نشان دادند که Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO، کاتالیستی نویدبخش برای الکترواکسایش متانول جهت کاربرد در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم می‌باشد.

سپاسگزاری

از مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین که انجام این پژوهش را حمایت مالی نموده‌اند، سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Khaleghian-Moghadam, R., Ekrami-Kakhki, M.S., Shahraki, M., 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, *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 201, 41-47.

اثر مسموم‌شوندگی کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در طول الکترواکسایش متانول از طریق روش ولتامتری چرخه‌ای با رویش ۵۰ چرخه متوالی بررسی شد (شکل ۹).

در الکتروکاتالیزور Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO در اولین چرخه رویش، چگالی جریان پیک آندی ۱۸۵/۱۹ mA cm⁻² بود و در حالی که پس از رویش ۵۰ چرخه متوالی مقدار آن به ۱۴۵/۳۳ mA cm⁻² رسید. با توجه به اینکه کاهش چشم‌گیری در مقدار چگالی جریان پیک آندی پس از ۵۰ چرخه صورت نگرفته است، کاتالیست Pt-SrCoO_{3-δ}-RGO، پایداری و ماندگاری خوبی برای اکسایش متانول دارد [۳۶ و ۳۷].

- Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 80, 231-238.
- Konopka, D.A., Li, M., Artyushkova, K., Marinkovic, N., Sasaki, K., Adzic, R., Ward, T. L., Atanassov, P., Platinum Supported on NbRuO₂ as Electrocatalyst for Ethanol Oxidation in Acid and Alkaline Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (7), 3043-3056.
 - Fang, B., Kim, M., Yu, J.S., Hollow Core/Mesoporous Shell Carbon as a Highly Efficient Catalyst Support in Direct Formic Acid Fuel Cell, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84 (1-2), 100-105.
 - Li, X., Wang, H.J., Yua, H., Liu, Z.W., Peng, F., An Opposite Change Rule in Carbon Nanotubes Supported Platinum Catalyst for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction Reactions, *Journal of Power Sources*, 2014, 260, 1-5.
 - Lobato, J., Canizares, P., Ubada, D., Pinar, F.J., Rodrigo, M.A., Testing PtRu/CNF Catalysts for a High Temperature Polybenzimidazole-Based Direct Ethanol Fuel Cell. Effect of Metal Content, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106 (1-2), 174-180.
 - Yang, H., Li, F., Shan, C., Han, D., Zhang, Q., Niu, L., Ivaska, A., Covalent Functionalization of Chemically Converted Graphene Sheets via Silane and Its Reinforcement, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, 4632-4638.
 - Kakaei, K., One-Pot Electrochemical Synthesis of Graphene by the Exfoliation of Graphite Powder in Sodium Dodecyl Sulfate and Its Decoration with Platinum Nanoparticles for Methanol Oxidation, *Carbon*, 2013, 51, 195-201.
 - Chen, J., Yao, B., Li, C., Shi, G., An Improved Hummers Method for Eco-Friendly Synthesis of Graphene Oxide, *Carbon*, 2013, 64, 225-229.
 - Zeng, P., Ran, R., Chen, Z., Zhou, W., Gu, H., Shao, Z., Liu, S., Efficient Stabilization of Cubic Perovskite SrCoO_{3-δ} by B-Site Low Concentration Scandium Doping Combined with Sol-gel Synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455 (1-2), 465-470.
 - Kakaei, K., Rahimi, A., Husseinooost, S., Hamidi, M., Javan, H., Balavandi, A., Fabrication of Pt-CeO₂ Nanoparticles Supported Sulfonated Reduced Graphene Oxide as an Efficient Electrocatalyst for Ethanol Oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 (6), 3861-3869.
 - Zhang, X., Zhang, B., Liu, D., Qiao, J., One-Pot Synthesis of Ternary Alloy CuFePt Nanoparticles Anchored on Reduced Graphene Oxide and Their Enhanced Electrocatalytic Activity for Both Methanol and Formic Acid Oxidation Reactions, *Electrochimica Acta*, 2015, 177, 93-99.
 - Shafaei Douk, A., Saravani, H., Noroozifar, M., One-Pot Synthesis of Ultrasmall Pt-Ag Nanoparticles Decorated on Graphene as a High-Performance Catalyst toward Methanol Oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (16), 7946-7955.
 - Ekrami-Kakhki, M.S., Khorasani-Motlagh, M., Noroozifar, M., Electrochemical Investigation of Pd Nanoparticles and MWCNTs Supported Pd Nanoparticles-Coated Electrodes for Alcohols (C1-C3) Oxidation in Fuel Cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2014, 44 (2), 233-243.
 - Wang, Y., Yang, J., Sun, S., Wang, L., Guo, T., Zhang, D., Xue, Z., Zhou, X., PtNi Nanoparticles Supported on Electrochemically Reduced Porous Graphene Oxide for Methanol Oxidation Reaction, *Chemical Physics Letters*, 2019, 730, 575-581.
 - Seger, B., Kamat, P.V., Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D
 - Kakaei, K., Decoration of Graphene Oxide with Platinum Tin Nanoparticles for Ethanol Oxidation, *Electrochimica Acta*, 2015, 165, 330-337.
 - Shi, H., Wang, R., Lou, M., Jia, D., Guo, Y., Wang, X., Huang, Y., Sun, Z., Wang, T., Wang, L., A Novel Pt/Pyridine Ionic liquid Polyoxometalate/rGO Tri-Component Hybrid and Its Enhanced Activities for Methanol Electrooxidation, *Electrochimica Acta*, 2019, 294, 93-101.
 - Ekrami-Kakhki, M.S., Farzaneh, N., Abbasi, S., Makiabadi, B., Electrocatalytic Activity of Pt Nanoparticles Supported on Novel Functionalized Reduced Graphene Oxide-Chitosan for Methanol Electrooxidation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28 (17), 12373-12382.
 - Wang, Z., Zhang, F., Zou, H., Yuan, Y., Wang, H., Xia, J., Wang, Z., Preparation of a Pt/NiFe Layered Double Hydroxide/Reduced Graphene Oxide Composite as an Electrocatalyst for Methanol Oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 818 (1), 198-203.
 - Vilian, A.T.E., Hwang, S. K., Kwak, C.H., Oh, S.Y., Kim, C.Y., Lee, G.W., Lee, J.B., Huh, Y.S., Han, Y.K., Pt-Au Bimetallic Nanoparticles Decorated on Reduced Graphene Oxide as an Excellent Electrocatalysts for Methanol Oxidation, *Synthetic Metals*, 2016, 219, 52-59.
 - Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Ekrami-Kakhki, M.S., Khaleghian-Moghadam, R., Enhanced Electrocatalytic Properties of Pt-Chitosan Nanocomposite for Direct Methanol Fuel Cell by LaFeO₃ and Carbon Nanotube, *Journal of Power Sources*, 2014, 248, 130-139.
 - Ekrami-Kakhki, M.S., Yavari, Z., Saffari, J., Abbasi, S., Fabrication and Evaluation of Pt/M (M= Co, Fe) Chitosan Supported Catalysts for Methanol Electrooxidation: Application in Direct Alcohol Fuel Cell, *Journal of Nanostructures*, 2016, 6 (3), 221-234.
 - Zhang, H.X., Okawa, Y., Kato, M., Sasaki, Y., Uosaki, K., Construction of Pt-Ni Nanocomposites from Pt-Ni Multinuclear Complexes on Gold (111) Surface and Their Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 781, 41-47.
 - Rivera Gavidia, L.M., García, G., Celorrio, V., Lázaro, M.J., Pastor, E., Methanol Tolerant Pt₂CrCo Catalysts Supported on Ordered Mesoporous Carbon for the Cathode of DMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 (43), 19645-19655.
 - Wang, H., Sheng, L., Zhao, X., An, K., Ou, Z., Fang, Y., One-Step Synthesis of Pt-Pd Catalyst Nanoparticles Supported on Few-Layer Graphene for Methanol Oxidation, *Current Applied Physics*, 2018, 18 (8), 898-904.
 - Zaidi, S.J., Bello, M., Al-Ahmed, A., Yousaf A.B., Imran, M., Mesoporous Carbon Supported Pt/MO₂ (M = Ce, Pr, Nd, Sm) Heteronanostructure: Promising Non-Ru Methanol Oxidation Reaction Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell Application, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 794, 86-92.
 - Tedsree, K., Thanatsiri, A., Comparative Study on the Catalytic Activity Between Pt-Decorated Ru and Ru-Decorated Pt Core-Shell Nanocatalyst toward Methanol Electro-oxidation, *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5 (5), 10954-10963.
 - Lan, A., Mukasyan, A.S., Perovskite-Based Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111 (26), 9573-9582.
 - Jiayue, H., Mingjuan, S., Xiaoyan, C., Chunyang, Z., Junying, Z., Mingshan, Z., Two Dimensional Perovskite La₂Ti₂O₇ Nanosheet as Pt Catalyst Support for Photo-Assisted Methanol Oxidation Reaction, *Journal of the*

- Carbon Support in PEM Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (19), 7990-7995.
30. Liu, H., Yang, D., Bao, Y., Yu, X., Feng, L., One-Step Efficiently Coupling Ultrafine Pt-Ni₂P Nanoparticles as Robust Catalysts for Methanol and Ethanol Electro-Oxidation in Fuel Cells Reaction, *Journal of Power Sources*, 2019, 434, 226754-226762.
 31. Ding, K., Jia, Z., Wang, Q., He, X., Tian, N., Tong, R., Wang, X., Electrochemical Behavior of the Self-Assembled Membrane Formed by Calmodulin (CaM) on a Au Substrate, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 513 (1), 67-71.
 32. Hao, M., Liu, X., Feng, M., Zhang, P., Wang, G., Generating Power from Cellulose in an Alkaline Fuel Cell Enhanced by Methyl Viologen as an Electron-Transfer Catalyst, *Journal of Power Sources*, 2014, 251, 222-228.
 33. Zhang, K., Chen, X., Wang, L., Zhang, D., Xue, Z., Zhou, X., Lu, X., Pt-Pd Nanoparticles Supported on Sulfonated Nitrogen Sulfur co-Doped Graphene for Methanol Electro-Oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (33), 15931-15940.
 34. Eshghi, A., kheirmand, M., Sabzehmeidani, M.M., Platinum-Iron Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide as an Improved Catalyst for Methanol Electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (12), 6107-6116.
 35. Zhao, Y., Wang, R., Han, Z., Li, C., Wang, Y., Chi, B., Li, J., Wang, X., Electrooxidation of Methanol and Ethanol in Acidic Medium Using a Platinum Electrode Modified with Lanthanum-Doped Tantalum Oxide Film, *Electrochim Acta*, 2015, 151, 544-551.
 36. Ekrami-Kakhki, M.S., Naeimi, A., Donyagard, F., 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, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 1671-1685.
 37. Zhang, X., Zhang, B., Liu, D., Qiao, J., One-Pot Synthesis of Ternary Alloy CuFePt Nanoparticles Anchored on Reduced Graphene Oxide and Their Enhanced Electrocatalytic Activity for Both Methanol and Formic Acid Oxidation Reactions, *Electrochimica Acta*, 2015, 177, 93-99.