

# اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی متانول روی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربن، فیلم پلی ۴-متیل اورتوفنیلین دی آمین و نانوذرات اکسید مس

## جهت سل سوختی

محمد علی کامیابی\*، سعیده رشوند  
زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۶/۱۳

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۶/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۱۹

### چکیده

مشکل اصلی در آند سلول سوختی متانول، سینتیک کند اکسایش متانول می باشد، در نتیجه بخش زیادی از تحقیقات روی توسعه ای اصلاح سطح فلزی الکتروود جهت کاهش اضافه پتانسیل اکسایش متانول انجام شده است. در این تحقیق، رفتار الکتروکاتالیزوری نانوذرات مس اکسید در سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربن، فیلم پلیمری (۴-متیل، اورتوفنیلین دی آمین) در اکسایش الکتروکاتالیزوری متانول مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای فیلمی از پلی ۴-متیل اورتوفنیلین دی آمین، (MOPD-۴)، بر سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربن چند دیواره تهیه شد. سپس نانوذرات اکسید مس در حضور سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم (CTAB) بر سطح الکتروود اصلاح شده مذکور الکتروترسیب گردید. آزمایشات ولتامتری چرخه ای نشان داد که اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی متانول روی سطح این الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده براحتی انجام می گیرد. اثرات سرعت روبش پتانسیل و غلظت متانول روی دماغی اکسایش متانول مورد بررسی قرار گرفت. ثابت سرعت و ضریب انتقال الکترون برای اکسایش الکتروکاتالیزوری متانول بر سطح این الکتروود اصلاح شده، به ترتیب  $cm^2mol^{-1}$  و  $1.5 \times 10^{-6}$  و  $1.5 \times 10^{-6}$  محاسبه شد.

واژگان کلیدی: الکتروود اصلاح شده، نانولوله کربن چند دیواره، پلی (۴-متیل اورتوفنیلین دی آمین)، نانوذره مس اکسید، اکسایش الکترو کاتالیزوری متانول.

### ۱- مقدمه

در دهه های اخیر سلول های سوختی به دلیل کارآمد بودن و زیست سازگاری در تبدیلات انرژی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. این سیستم ها با توجه به حمل و نقل مناسب و ذخیره سازی، سادگی، چگالی انرژی بالا و غیره کارایی زیادی دارند. در سلول های سوختی متانول مستقیم که در آن متانول به عنوان سوخت استفاده شده، در مقایسه با سلول های سوختی دیگر، مزایایی از جمله بازده بالا، تولید گازهای آلاینده بسیار کم و منبع سوخت تجدید پذیر را دار می باشد [۱-۳].

مشکل اصلی در آند سلول سوختی متانول، سینتیک کند اکسایش متانول می باشد که هنوز تحقیقات روی این زمینه ادامه دارد. در نتیجه بخش زیادی از تحقیقات روی توسعه‌ی اصلاح سطوح فلزی الکتروود جهت کاهش اضافه پتانسیل اکسایش متانول انجام شده است. همچنین بهره‌وری سلول‌های سوختی در محلول‌های قلیایی افزایش پیدا می‌کند و لذا تلاش‌های قابل توجهی به سمت مطالعه‌ی اکسایش الکتروکاتالیزوری متانول در محلول‌های قلیایی صورت گرفته است [۴]. مکانیزم اکسایش متانول در شرایط مختلف و روی الکتروودهای مختلف مانند پلاتین، الکتروودهای اصلاح شده و نانو کامپوزیت‌ها و نیکل بررسی شده است. پژوهش‌های اخیر نشان داده است که پوشش سطح الکتروود با فیلم پلیمری یک رویکرد جذاب برای افزایش قدرت و دامنه الکتروود اصلاح شده‌ی شیمیایی است. پلیمرهایی مانند پلی پیرول، پلی تیوفن و پلی آنیلین در اصلاح الکتروشیمیایی الکتروود گزارش شده است [۵,۶].

پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی سطحی تکرارپذیر از نظر ضخامت و مقدار ماده ترسیب شده ارائه می‌دهد [۷-۸]. افزایش فعالیت کاتالیزوری در فیلم پلیمری در نتیجه‌ی پراکنده شدن بالای ذرات تک فلزی و یا چند فلزی و اثر متقابل ذرات فلزی و پلیمر-های هادی ایجاد می‌شود که منجر به کاهش اثر مسمومیت می‌شود [۹]. همچنین، اضافه کردن مقدار کمی مواد افزودنی آلی در محیط الکترو ترسیب نانوذره به تغییرات کیفی مفید در فیلم که همان همگنی و یک دستی رسوب است منجر می‌شود. سورفکتانت‌ها معمولاً برای کنترل شکل و اندازه کریستال‌های فلزی و تولید رسوب صاف در الکتروترسیب استفاده شده‌اند. [۱۰] مواد افزودنی دیگر مانند پلی اکریل آمین و تیوره، بنزیدین استون برای الکتروترسیب نیز استفاده شده است. اثرات معمول مواد افزودنی آلی، تغییر در جهت‌گیری رسوب و مورفولوژی رسوب می‌باشد [۱۱].

در کار حاضر نانوذرات اکسیدمس در حضور سورفکتانت کاتیونی ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم بر سطح فیلمی از پلیمر (۴-MoPD) و نانولوله‌های کربن ترسیب شد و جهت مطالعه‌ی اکسایش الکتروکاتالیزوری متانول در محیط قلیایی مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

نانو لوله‌ی کربن چند دیواره (قطر داخلی ۱ تا ۸ نانومتر و قطر خارجی ۲ تا ۲۵ نانومتر) از پژوهشگاه صنعت نفت ایران خریداری شد. اسیدفسفریک ۸۴-۸۵ درصد از شرکت فلوکا، متانول با خلوص ۹۹٫۸ درصد از شرکت مجلی، ۴-متیل‌اورتوفنیلین‌دی‌آمین (۴-MoPD)، نمک مس سولفات آبدار، سدیم‌هیدروکسید، اسیدسولفوریک ۹۸ درصد و سورفکتانت کاتیونی ستیل‌تری‌متیل-آمونیم CTAB از شرکت مرک، در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.

کلیه آزمایشات الکتروشیمیایی، با دستگاه الکتروآنالیزور سما ۵۰۰ و در یک مجموعه‌ی سه الکترودی انجام شد. الکترود مقابل: سیم پلاتین و الکترود مرجع: الکترود  $Ag/AgCl$  (۳ مولار  $KCl$ ) استفاده شد. از الکترود کربن شیشه‌ای بدون اصلاح و اصلاح شده با نانو لوله کربن، پلی (۴-MoPD) و مس اکسید به عنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۲- تهیه الکترود کار

قبل از انجام آزمایشات الکتروشیمی، سطح الکترود کربن شیشه‌ای روی نمد مخصوص و پودر آلومینا به قطر ۰/۰۲ میکرومتر، به مدت ۱۰ دقیقه ساییده شد. سپس الکترود درون بشر محتوی آب مقطر، درون دستگاه Ultrasonic برای مدت ۳۸۰ ثانیه قرار گرفت تا سطح آن به وسیله امواج صوتی از ذرات آلومینا پاک شود. سپس ۱۰ میکرولیتر از محلول نانولوله‌ی کربن در حلال دی‌متیل سولفوکسید (با غلظت سوسپانسیون ۱ میلی‌گرم نانولوله‌ی کربن در ۱ میلی‌لیتر حلال)، در سطح الکترود گذاشته و در دمای ۵۰ درجه قرار داده شد تا کاملا خشک شود. محلول ۶ میلی‌مولار از مونومر ۴-MoPD و ۰,۱ مولار سولفوریک‌اسید به عنوان الکترولیت پشتیبان، جهت اصلاح سطح استفاده شد. به منظور تشکیل فیلمی از پلیمر از روش ولتامتری چرخه‌ای با اعمال پتانسیل بین ۰,۵- تا ۱ ولت نسبت به مرجع  $Ag/AgCl$  و تعداد ۱۰ چرخه ولتاموگرام با سرعت روبش پتانسیل ۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه استفاده شد و با این روش فیلم پلیمری در سطح الکترود تشکیل شد. به منظور اطمینان از تشکیل فیلم و پایداری و استحکام پلیمر، ۶ چرخه ولتاموگرام در محلول اسیدسولفوریک ۰,۱ مولار با همان شرایط تشکیل فیلم پلیمر اعمال شد.

الکتروترسیب مس در پتانسیل ۰,۰۵۶- ولت به مدت ۷۰۰ ثانیه در محلول آبی ۰,۱ مولار مس‌سولفات در حضور اسید-سولفوریک ۰,۱ مولار و یک افزودنی مانند CTAB با غلظت ۲ میلی‌مولار صورت گرفت. پس از ترسیب ذرات مس در سطح الکترود به منظور تشکیل ذرات پایداری از مس، تعداد ۷ چرخه پتانسیل در گستره‌ی صفر تا ۱,۱+ ولت با سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول ۰,۱ مولار سود اعمال شد. طی این فرایند نانوذرات مس ترسیب‌شده، به نانو ذرات اکسیدمس تبدیل می‌شوند. برای محاسبه دانسیته جریان از سطح هندسی استفاده شد که برابر با  $۰,۳۱۴\text{cm}^2$  می‌باشد. در محاسبات مربوط به کروئوآمپرومتری سطح فعال الکترود اصلاح شده منظور گردید که از طریق رابطه سطح زیر پیک در ولتامتری چرخه‌ای ماده مشخص، پتاسیم فروسیانید، با جذر سرعت روبش، محاسبه و برابر با  $۰,۱\text{cm}^2$  می‌باشد.

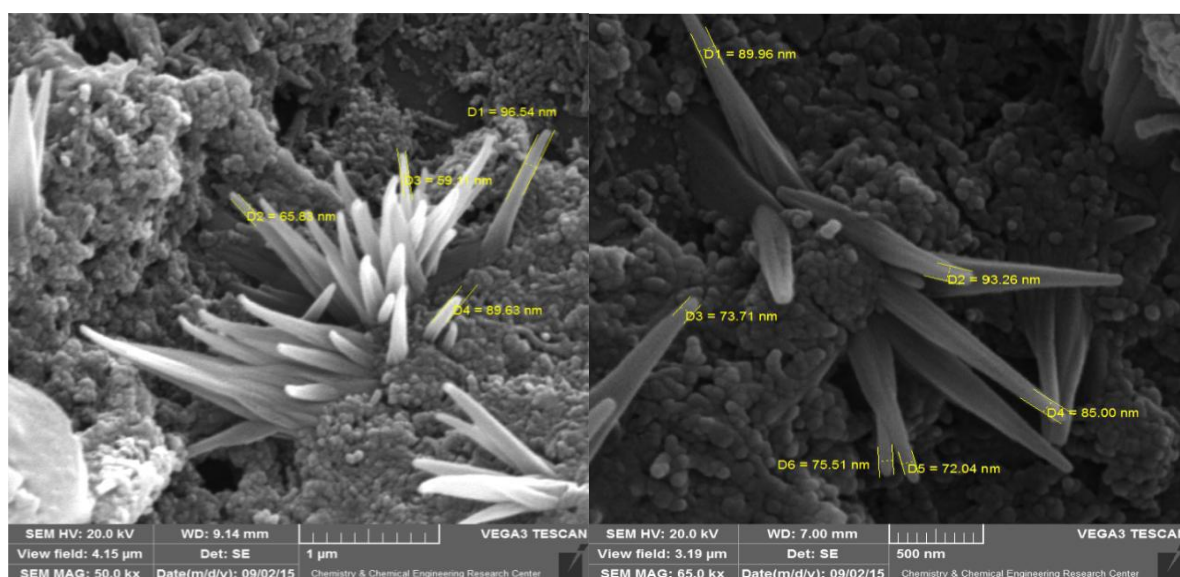
## ۳- نتیجه گیری و بحث

اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای مطابق بخش تجربی انجام گرفت. مرحله ترسیب مس اکسید، از محلول ۰,۱ مولار سولفات مس، ۰,۱ مولار اسید سولفوریک و ۲ میلی مولار CTAB (سورفکتانت کاتیونی) انجام شد اضافه کردن مقدار کمی از سورفکتانت در محیط الکتروترسیب به تغییرات کیفی مفید در فیلم رسوب منجر می شود. این اثرات به تغییر در حالت رشد کریستال و همچنین متناسب ساختن مورفولوژی گونه‌ی ترسیب شده منجر می شود [۳].

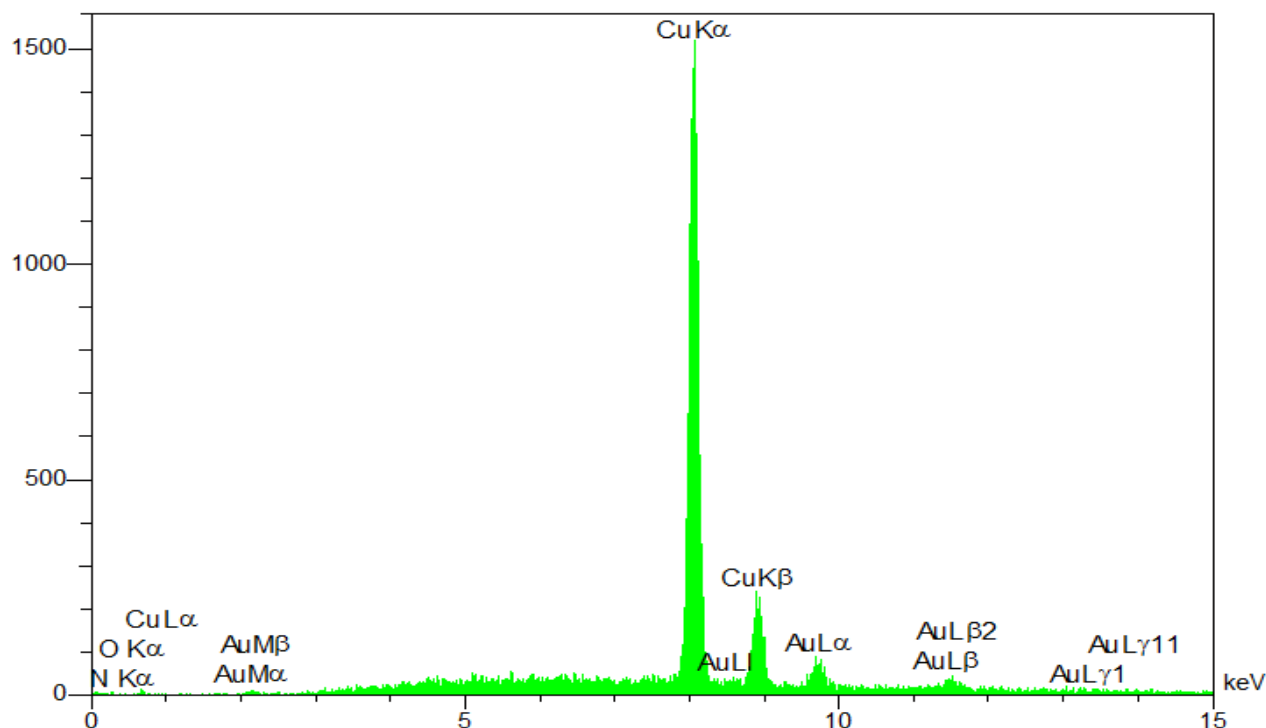
ترسیب نانوذرات مس در سطح الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربن و فیلم پلیمری در پتانسیل های ۰,۲- و -۰,۵۶ ولت نسبت به الکتروود مرجع مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی نشان داد که مس اکسید حاصله در پتانسیل ۰,۵۶- ولت به صورت یکنواخت و پایدار تشکیل می شود لذا این پتانسیل جهت فرایند الکتروترسیب استفاده شد.

## ۳-۱- ریخت شناسی سطح الکتروود اصلاح شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ نمایی‌های مختلف، تشکیل ذرات مس اکسید در اندازه‌ی نانو را در سطح الکتروود اصلاح شده با فیلمی از نانولوله های کربن و پلیمر را اثبات می کند. با توجه به شکل ۱، ذرات مس اکسید به صورت سوزنی شکل در زمینه‌ی اسفنج مانند نانولوله های کربن و پلیمر قرار گرفته اند. ضخامت این ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشد. همچنین حضور اتم های مس در آنالیز EDX تشکیل ذرات مس بر سطح الکتروود اصلاح شده را اثبات می کند (شکل ۲).



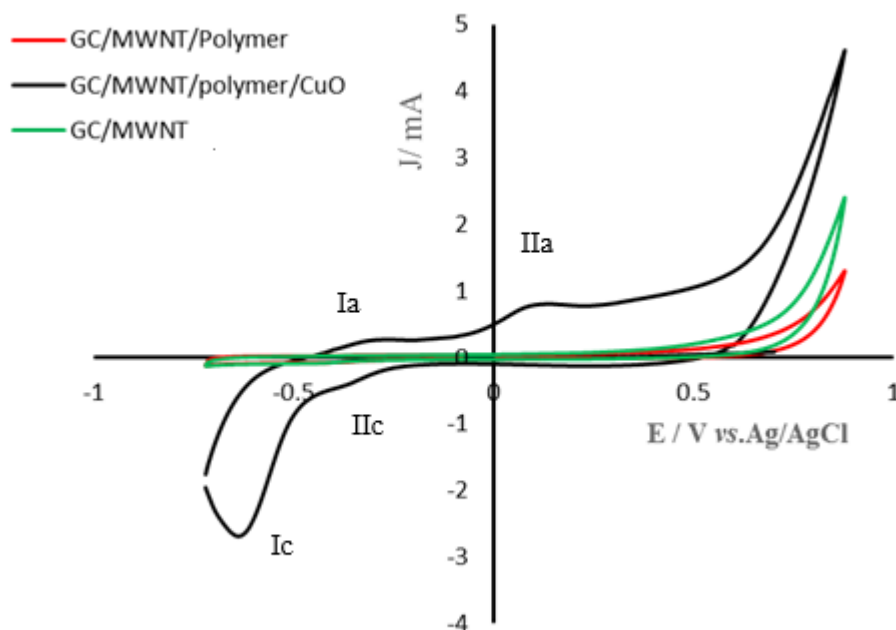
شکل ۱، تصاویر SEM به دست آمده از سطح الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی، فیلم پلیمری و نانوذرات مس اکسید



شکل ۲. آنالیز EDX گرفته شده از سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربن، فیلم پلیمر و نانو ذرات مس اکسید.

### ۳-۲- بررسی اثر الکتروکاتالیزوری الکترود اصلاح شده نسبت به متانول

ولتامتری چرخه ای الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله کربن، فیلم پلیمر و نانو ذرات اکسید مس در محلول سود ۰,۱ مولار دو پیک آندی مشخص Ia و IIa و در برگشت یک پیک کاتدی Ic مشخص را نشان می دهد (شکل ۳). پیک کاتدی IIc بطور واضح مشخص نمی باشد. بر اساس مطالعات گزارش شده، پیکهای آندی Ia و IIa را می توان بترتیب به زوج ردوکس  $\text{Cu(I)/Cu(0)}$  و  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$  نسبت داد [۱۲]. پیک آندی زوج ردوکس  $\text{Cu(III)/Cu(II)}$  در ابتدای دیواره اکسیداسیون حلال واقع می شود که قابل مشاهده نیست [۱۳]. شکل ۳، همچنین جریان زمینه الکترود اصلاح شده با نانولوله های کربنی (ولتاموگرام a) و الکترود اصلاح شده با نانولوله های کربنی و فیلم پلیمری (ولتاموگرام b) را نیز نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، برای این دو الکترود اصلاح شده پیک خاصی مشاهده نمی شود.

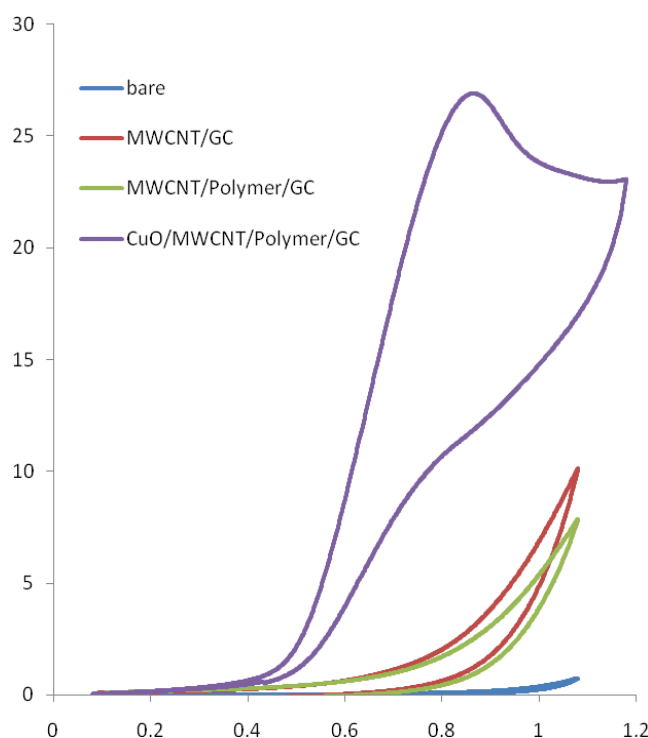
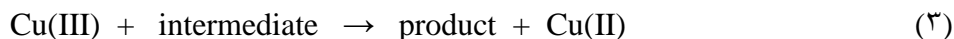


شکل ۳. ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده (a) با کربن نانو تیوب، (b) با کربن نانو تیوب و فیلم پلیمری، (c) با نانولوله کربنی، فیلم پلیمری و نانوذرات مس اکسید در محلول سود ۰,۱ مولار با سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه

اکسایش الکتروکاتالیزوری متانول در سطح الکتروود اصلاح شده و در محلول سود ۰,۱ مولار بررسی شد. شکل ۴ مقایسه ولتاموگرام الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربن، فیلم پلیمری و نانوذرات اکسیدمس را با الکترودهای شاهد در حضور ۰,۳۵ مولار متانول را نشان می‌دهد. همانطور که این شکل نشان می‌دهد، اکسایش الکتروکاتالیزوری متانول تنها در حضور نانوذرات اکسیدمس اتفاق افتاده است. در واقع نانو ذرات اکسیدمس، اکسایش متانول را روی سطح الکتروود کاتالیز می‌کنند. می‌توان گفت که از اجزای موثر در این الکتروود که اکسایش متانول را کاتالیز می‌کند نانوذرات مس III می‌باشد که با اعمال ۷ چرخه ولتاموگرام به الکتروود اصلاح شده در سود ۰,۱ مولار تولید می‌شود [۱۴،۱۵].

پیک مربوط به مس III با توجه به اکسایش متانول تجدید پذیر است. در مقالات شواهد بسیاری در مورد نقش مس III در اکسایش گونه های آلی وجود دارد [۱۶]. این گونه که در پتانسیل مثبت تولید می‌شود نقش حیاتی واسطه‌ای اکسایش- کاهش را دارد. مرحله‌ی تعیین کننده سرعت مرحله‌ای است که واسطه‌ی تشکیل شده، پس از یک واکنش شیمیایی با مس III تولید می‌شود. واسطه تولید شده فرمات یا کربنات از طریق فرایند اکسایش مشابه زیر است [۱۲،۱۶،۱۷].

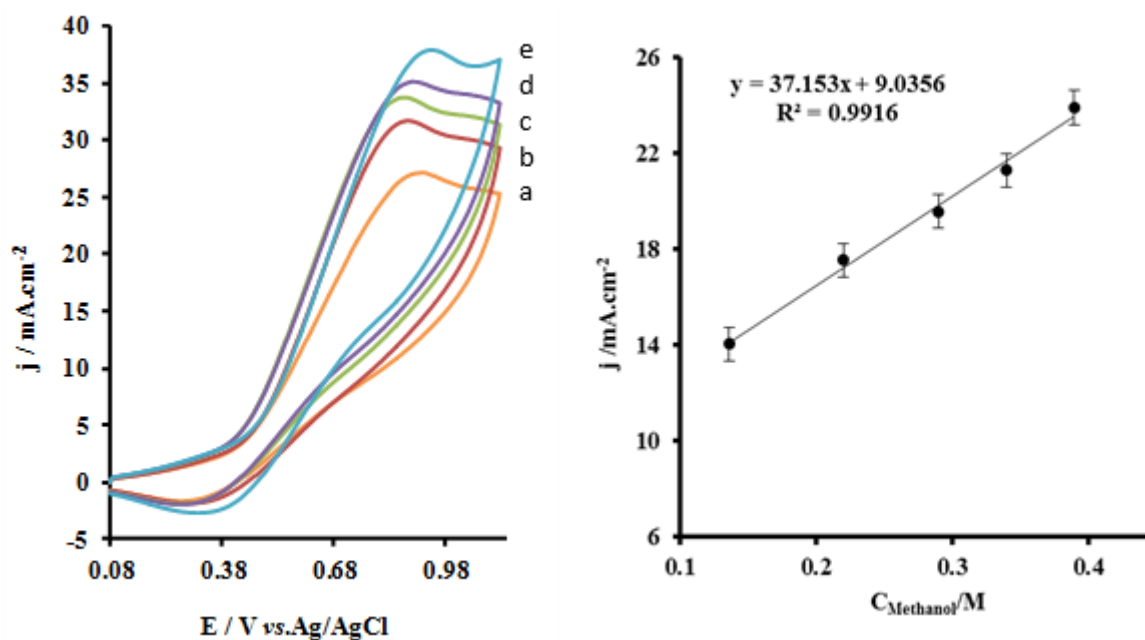




شکل ۴- نمودار مقایسه‌ی ولتاموگرام کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربن، پلیمر پلی (۴-متیل‌اورتوفنیل‌دی‌آمین) و نانوذرات اکسید-مس در محلول سود ۰٫۱ مولار در حضور ۰٫۳۵ مولار متانول (پتانسیل ترسیب ذرات مس ۰٫۰۵۶- و زمان ترسیب ۷۰۰ ثانیه)

### ۳-۳- اثرات غلظت متانول

شکل ۵ اثرات افزایش غلظت متانول را روی ولتامتری چرخه‌ای الکترود اصلاح شده نشان می‌دهد با افزایش غلظت متانول اکسایش برگشت ناپذیر متانول در ناحیه‌ی الکتروشیمیایی تشکیل  $\text{Cu(III)}$  افزایش می‌یابد. افزایش در غلظت متانول باعث افزایش جریان اکسایش می‌شود. اثر افزایش غلظت به جریان اکسایش متانول نشان داد که الکترود اصلاح‌شده در محدوده غلظتی ۰٫۱۳ تا ۰٫۳۹ مولار متانول پاسخی خطی خوبی دارد. در غلظت‌های بالاتر از این مقدار به دلیل اشباع شدن مراکز فعال کاتالیزور (اکسیدمس) افزایشی در جریان حاصل نشده است. البته رنج خطی برای سیستم سل سوختی معنای متفاوت با یک حسگر دارد، در واقع هدف در سل‌های سوختی اکسیداسیون غلظت‌های بالای متانول می‌باشد.



شکل ۵- ولتاموگرام چرخه‌ای حاصل از افزایش غلظت متانول در محلول ۰,۱ مولار سود، شامل غلظت‌هایی از ۰,۱۳، ۰,۲۲، ۰,۲۹، ۰,۳۴، ۰,۳۹، ۰,۴۹ مولار متانول بر روی الکتروود اصلاح شده با فیلمی از نانولوله‌های کربن، پلیمر و نانوذرات مس اکسید در شرایط بهینه آماده‌سازی الکتروود

### ۳-۴- اثرات سرعت روبش پتانسیل

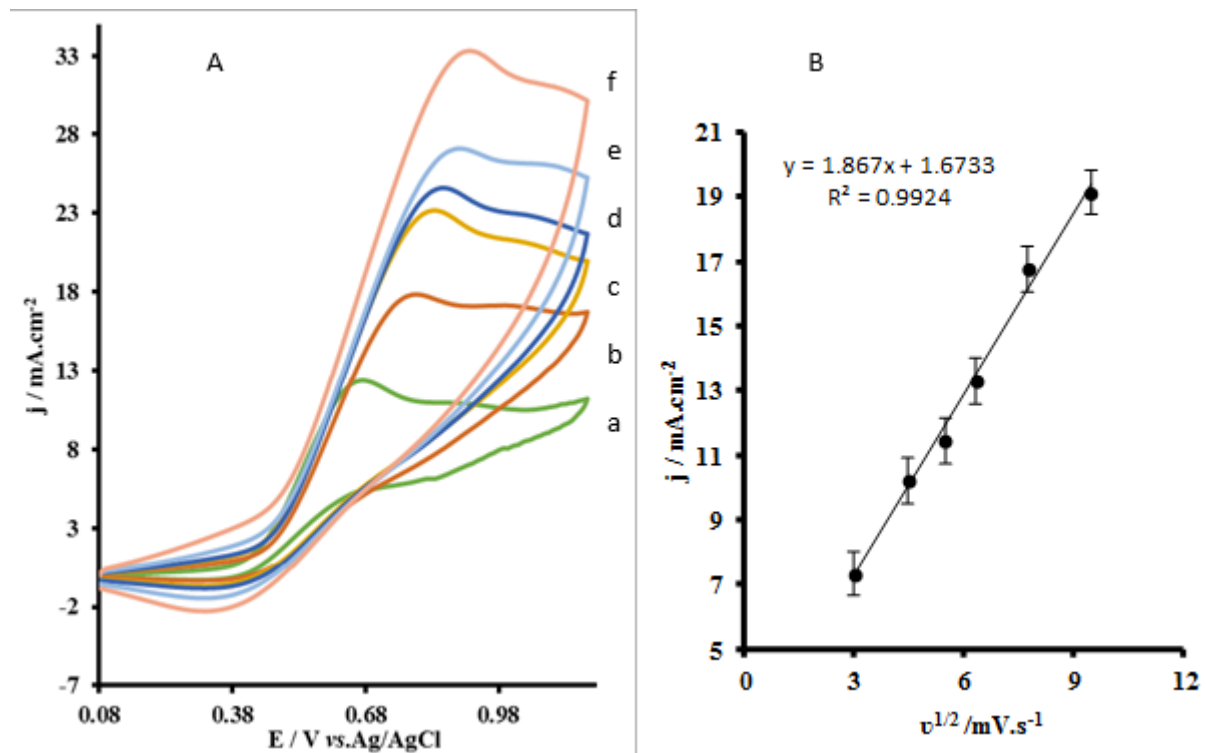
شکل ۶، اثر سرعت روبش پتانسیل بر روی الکتروود اصلاح شده در محلول ۰,۱ مولار سود و ۰,۳ مولار متانول را نشان می‌دهد. با افزایش سرعت روبش پتانسیل، یک جابه‌جایی به سمت پتانسیل‌های مثبت مشاهده می‌شود که به محدودیت سینتیکی واکنش در مراکز کاتالیزوری الکتروود اصلاح شده اشاره دارد.

به منظور به دست آوردن اطلاعاتی در مورد مرحله تعیین کننده سرعت، شیب تافل با استفاده از معادله‌ی (۴) برای واکنش-های آندی تعیین شد [۱۸].

$$\log I = \log I_0 + \frac{(1-\alpha_n)nF}{2.303RT} E \quad (4)$$

براساس این معادله و داده‌های بخش روبه افزایش منحنی جریان-پتانسیل در سرعت روبش پتانسیل ۹ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول ۰,۳۵ مولار متانول، شیب منحنی ۱۳۳,۷۷ mV/decade به دست آمد. با فرض انتقال یک الکترون در مرحله‌ی تعیین کننده سرعت ضریب انتقال الکترون برای واکنش الکتروکاتالیتیکی ۰,۵۵۸ به دست آمد.





شکل ۶- ولتاموگرام اثر افزایش سرعت روبش بر روی جریان دماغه‌ی اکسایش متانول بر روی الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌های کربن و پلیمر و نانوذرات مس اکسید در محلول ۰٫۳۵ مولار متانول و ۰٫۱ مولار سود با سرعت روبش‌های (۹، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۳۰ میلی‌ولت بر ثانیه) (B) نمودار جریان آندی بر حسب مجذور سرعت روبش پتانسیل با شرایط بهینه‌ی آماده‌سازی الکتروود

### ۳-۵- مطالعات کروئامپرومتری

اکسایش الکتروشیمیایی متانول در سطح الکتروود اصلاح شده با روش کروئامپرومتری مورد بررسی قرار گرفت. شکل A-۷ کروئامپرومتری پله‌ی دوگانه در سطح الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌های کربن، پلیمر و نانوذرات مس با غلظت‌های ۰٫۲، ۰٫۳، ۰٫۴، ۰٫۱ مولار متانول را نشان می‌دهد. پله‌های پتانسیل به ترتیب ۷۰۰ میلی‌ولت (مرحله اول) و صفر میلی‌ولت (مرحله دوم) نسبت به الکتروود Ag/AgCl به مدت ۱۰ ثانیه به الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده اعمال گردید.

طبق این نمودار رفتار نمایی کروئامپروگرام، نشان دهنده‌ی فرایند نفوذ کنترل شده می‌باشد. از مطالعات کروئامپرومتری ضریب نفوذ متانول در محیط آبی با استفاده از معادله‌ی (۵) که به معادله‌ی کاترل معروف است محاسبه می‌گردد [۱۹].

$$i = nFAD^{1/2} c \cdot \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (5)$$

در این رابطه F ثابت فارده، A مساحت الکتروود اصلاح شده بر حسب  $\text{cm}^2$ ، c غلظت متانول بر حسب  $\text{mol.cm}^{-3}$ ، D ضریب نفوذ متانول بر حسب  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  می‌باشد. شکل B-۴ نمودار i نسبت به  $t^{-1/2}$  برای غلظت ۰٫۴ مولار متانول را نشان

می‌دهد. از روی شیب این نمودار و با استفاده از معادله‌ی کاترل ضریب نفوذ برای متانول در غلظت ۰,۴ مولار  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   $1,4 \times 10^{-6}$  محاسبه شد که نزدیک مقادیر گزارش شده می‌باشد [۲۱, ۲۰, ۱۳].

ثابت سرعت برای واکنش اکسایش متانول و مراکز اکسایش-کاهش  $\text{Cu(III)/Cu(II)}$  با روش کروئوآمپرومتری به صورت رابطه‌ی ۶ بیان می‌شود [۲۲].

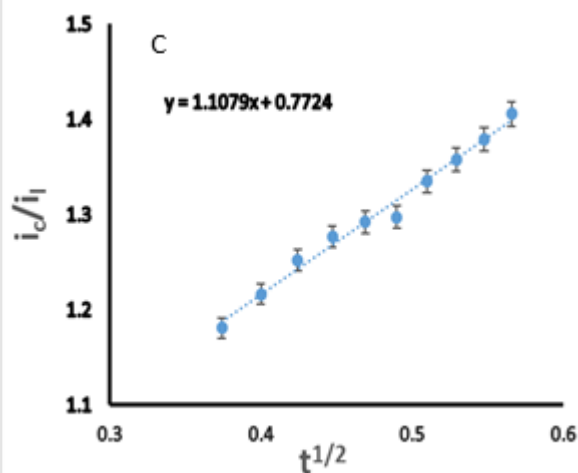
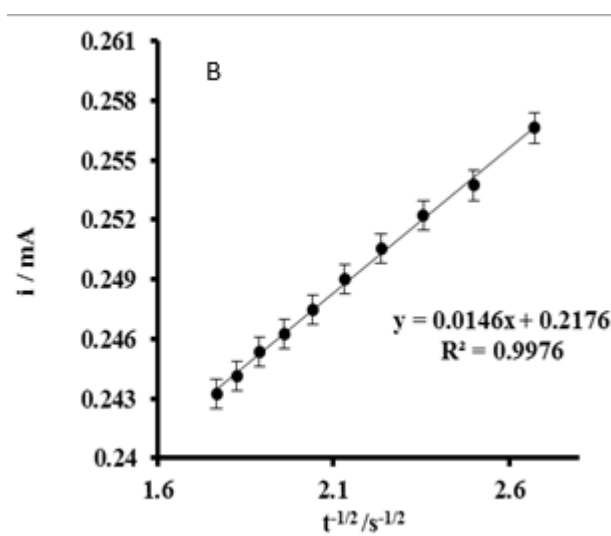
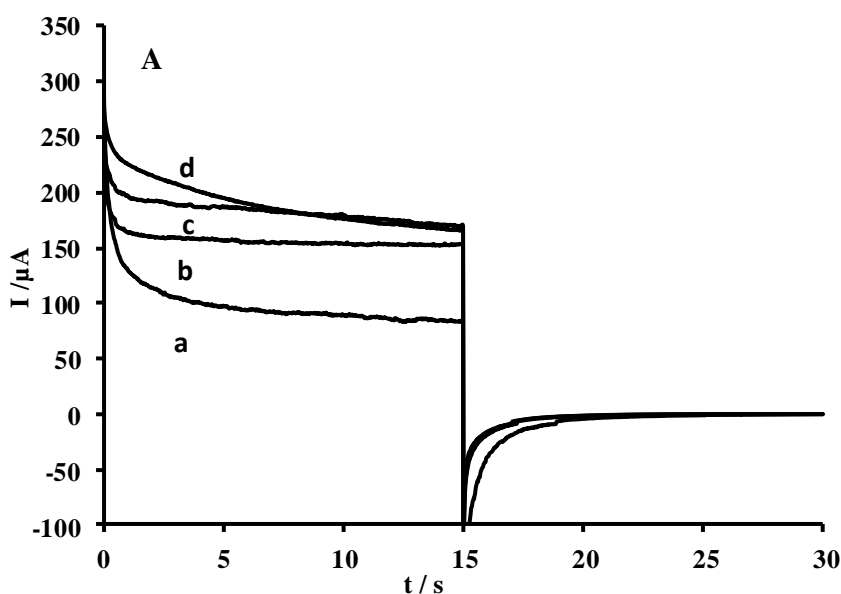
$$\frac{I_C}{I_L} = Y^{1/2} \left[ \pi^{1/2} \text{erf}(Y^{1/2}) + \frac{\exp(-Y)}{Y^{1/2}} \right] \quad (6)$$

$I_C$  و  $I_L$  به ترتیب جریان در حضور و در غیاب متانول می‌باشد.  $Y$  آرگومان تابع خطا است و اگر بیش از ۲ باشد در این صورت تابع خطا برابر با یک است و معادله‌ی ۶ به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\frac{I_C}{I_L} = Y^{1/2} \pi^{1/2} = \pi^{1/2} (kC_0t)^{1/2} \quad (7)$$

در معادله‌ی (۷)  $k$  ثابت سرعت واکنش الکتروکاتالیتیکی برحسب  $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  و  $C_0$  غلظت گونه الکتروفعال در محلول برحسب  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  می‌باشد.

شکل ۷- C نمودار  $\frac{I_C}{I_L}$  به  $t^{1/2}$  به دست آمده از داده‌های کروئوآمپروگرام در غیاب (a) و در حضور (d) ۰,۴ مولار متانول را نشان می‌دهد. از شیب‌های این نمودار برای همه‌ی غلظت‌ها و با استفاده از رابطه‌ی ۷ میزان میانگین  $k$  برابر  $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ۶۰۰ محاسبه شد.



شکل ۷- (A) کروئوامپروگرام پله‌ی دوگانه الکتروود اصلاح‌شده در محلول ۰٫۱ مولار سود با غلظت‌های مختلف متانول (a): (b) ۰٫۱، (c) ۰٫۲، (d) ۰٫۴ مولار، پله‌های پتانسیل به ترتیب ۰٫۷ و ۰ ولت. (B) نمودار متانول  $I$  به  $S^{-1}$  حاصل از داده‌های کروئوامپرومتری در غلظت، ۰٫۴ مولار متانول، (C) ارتباط  $i_c/i_a$  بر حسب  $t^{1/2}$  به دست آمده از داده‌های کروئوامپروگرام در بازه‌ی زمانی ۰٫۱۴ تا ۰٫۳۲ ثانیه

#### ۴- نتیجه گیری

در کار حاضر، مزایای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با نانولوله کربن و پلیمر آلی در بهبود اثر الکتروکاتالیزوری نانو ذرات اکسیدمس ارائه شد. الکتروود اصلاح شده مذکور، الکتروودی ساده و کارآمد در اکسایش متانول می‌باشد. از این رو گزینه‌ی مناسبی برای کار در بخش آند سلول سوختی می‌باشد. ذرات اکسیدمس با روش کروئوامپرومتری بر سطح فیلمی از نانولوله-کربن و پلیمر ۴-متیل اورتوفنیلین دی آمین با روش کروئوامپرومتری ترسیب شد. حضور سورفکتانت کاتیونی CTAB منجر به

تشکیل ذرات همگن اکسید مس در اندازه نانومتر در سطح الکتروود گردید.  $Cu III$  گونه‌ی تولید شده در محیط قلیایی، رفتار کاتالیزوری خوبی در اکسایش الکتروشیمیایی متانول داشته است. سینتیک واکنش الکتروکاتالیتیکی با استفاده از روش‌های کروئوآمپرومتری و ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. ثابت سرعت به دست آمده از روش کروئوآمپرومتری نشان داد که الکتروود اصلاح شده با استفاده از یک فرایند کاتالیتیکی توانایی غلبه بر محدودیت سینتیکی اکسایش متانول را دارد و می‌تواند اضافه ولتاژ برای واکنش اکسایش متانول را کاهش دهد.

### تشکر و قدردانی:

این تحقیق با حمایت گروه شیمی دانشگاه زنجان انجام شده است که بدینوسیله نویسندگان این مقاله، صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نماید.

### منابع:

- [۱]: سید احمد مظفری، منوچهر بهمئی، پرستو مهدیان، رضا رحمانیان، مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی سال دهم، شماره ۳۴ بهار ۱۳۹۴.
- [۲] Ojani R, Raof JB, Hoseini Zavavarmahalleh SR (۲۰۰۸) *Electrochim Acta* ۵۳:۲۴۰۲
- [۳] V.B. Oliveira, D.S. Falcão, C.M. Rangel, A.M.F.R. Pinto, *Int. J. Hydrogen Energy*, ۳۲, ۴۱۵ (۲۰۰۷).
- [۴] G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernak, K.R. Williams, *Aspects of the anodic oxidation of methanol, Catalysis Today* ۳۸ (۱۹۹۷) ۴۲۵-۴۳۷.
- [۵] M. Abrishamkar, S. N. Azizi, J. B. Raof, *Monatsh Chem* (۲۰۱۲) ۱۴۳:۴۰۹-۴۱۲
- [۶] Reza Ojani, Jahan-Bakhsh Raof, Sayed Reza Hosseini Zavavarmahalleh *Electrochimica Acta* ۵۳ (۲۰۰۸) ۲۴۰۲-۲۴۰۷
- [۷] T.R.I. Cataldi, E. Desimoni, G. Ricciardi, F. Lelj, *Electroanalysis* ۷ (۱۹۹۵) ۴۳۵.
- [۸] Sh.J. Liu, *Electrochim. Acta* ۴۹ (۲۰۰۴) ۳۲۳۵.
- [۹] M.H. Pournaghi-Azar, B. Habibi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* ۶۰۱ (۲۰۰۷) ۵۳-۶۲
- [۱۰] A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, *Electrochimica Acta* ۵۲ (۲۰۰۶) ۸۶۳-۸۷۱.
- [۱۱] F. Jamali, J. Raof, S.R. Hosseini, R. Ojani, *Chemistry of Solid Materials* ۲ ۲۰۱۳ pp. ۳۳-۴۰
- [۱۲] A.P. Periasamy, J. Liu, H.-M. Linc, H.-T. Chang, *J. Mater. Chem. A*, ۱ (۲۰۱۳) ۵۹۷۳.
- [۱۳] R. Ojani, J-B. Raof, Y. Ahmady-Khanghah, *Electrochimica Acta* ۵۶ (۲۰۱۱) ۳۳۸۰-۳۳۸۶.
- [۱۴] A.M. Shams El Din, F.M. Abd El Wahab, *Electrochimica Acta* ۹ ۱۹۶۴, Pages ۱۱۳-۱۲۱
- [۱۵] S.M. Abd el Haleem, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, ۱۱۷ ۱۹۸۱, Pages ۳۰۹-۳۱۹

- [۱۶] S.Y. Xie, Z.J. Ma, C.F. Wang, S.C.Lin, Z.Y. Jiang, R.B. Huang, L.S.Zheng, *J. Solid State Chem*, ۱۷۷ ۲۰۰۴, Pages ۳۷۴۳-۳۷۴۷
- [۱۷] G.M. Brisard, J.D. Rudnicki, F. Mclarnon, E.J. Cairns *Electrochim. Acta.*, ۴۰, ۸۵۹ (۱۹۹۵).
- [۱۸] Allen J. Bard, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, seconded., John Wiley and Sons, New York, ۲۰۰۱. L.R.F.
- [۱۹] Seyed Karim Hassaninejad-Darzi • Mostafa Rahimnejad, *J IRAN CHEM SOC* (۲۰۱۴) ۱۱:۱۰۴۷-۱۰۵۶
- [۲۰] F. Jamali, J. Raof, S.R. Hosseini, R. Ojani, *Chemistry of Solid Materials*, ۱ (۲۰۱۳) ۳۳-۴۰
- [۲۱] N. Ajami, *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, ۲ (۲۰۱۶) ۲۲-۲۷.
- [۲۲] Pariente F, Lorenzo E, Tobalina F, Abruna HD (۱۹۹۵) *Anal Chem* ۶۷:۳۹۳۶-۳۹۴۴.