

# تهیه الکتروشیمیایی لایه الکتروکاتالیستی حاوی نانو ذرات پلاتین حفره دار و گرافن اکساید کاهش یافته بر روی الکتروود مغز مداد جهت واکنش آزادسازی هیدروژن

افسانه امیرحسینی، کبری زارعی\*

دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۴/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۲/۲۶

## چکیده

پیل‌های سوختی ابزارهای الکتروشیمیایی برای تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی موجود در سوخت به الکتریسیته با کارایی بالا هستند که نیاز به کاتالیزوری با بازدهی بالا دارند در این تحقیق، ابتدا گرافن اکساید کاهش یافته به روش الکتروشیمیایی بر روی الکتروود مغز مداد نشانده شد و سپس نانو ذرات کبالت با احیاء الکتروشیمیایی بر روی گرافن اکساید احیا شده، قرار گرفتند و نهایتاً نانو ذرات حفره دار پلاتین از طریق جابجایی گالوانی با نانو ذرات کبالت بر روی الکتروود ایجاد گردیدند. بهینه‌سازی اجزاء الکتروود به روش طراحی ترکیب مرکزی انجام شد. به منظور بررسی ساختاری و ریز ساختاری الکتروکاتالیست سنتز شده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. تصاویر الکترونی به دست آمده بیانگر پراکندگی یکنواخت نانوذرات بر روی الکتروود مغز مداد است. نتایج بدست آمده از تست‌های ارزیابی الکتروشیمیایی بیانگر کارایی مناسب سطح کاتالیستی و پایداری بسیار زیاد آن به عنوان الکتروود کار در واکنش آزادسازی هیدروژن، در سیستم سه الکترودی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** پیل سوختی، الکتروکاتالیست، نانو ذرات پلاتین حفره دار، واکنش آزادسازی هیدروژن.

## ۱- مقدمه

مصرف انرژی نقش مهمی را در تمدن مدرن و زندگی روزمره ما بازی می‌کند که به شدت وابسته به سوزاندن سوخت‌های فسیلی است. یکی از شیوه‌های انتخابی جهت ذخیره منابع فسیلی ارزشمند و حل مشکلات زیست محیطی، توسعه ابزارهای تولید انرژی پاک تر و کارا تر مانند پیل سوختی است. کارایی بالای تولید انرژی و انتشار کم گازهای گلخانه‌ای از ویژگی‌های پیل‌های سوختی است [۱]. بر این اساس، هیدروژن به عنوان فراوان‌ترین عنصر موجود در سطح زمین یکی از بهترین گزینه‌ها، جهت ایفای نقش حامل انرژی در این سیستم جدید انرژی می‌باشد [۲]. از جمله ویژگی‌هایی که هیدروژن را از سایر گزینه‌های سوختی متمایز می‌نماید، می‌توان به فراوانی، مصرف تقریباً منحصر به فرد، انتشار بسیار ناچیز آلاینده‌ها، برگشت پذیر بودن چرخه تولید و کاهش اثرات گلخانه‌ای آن اشاره نمود [۳].

تلاش‌های پژوهشی برای کاهش اضافه ولتاژ مربوط به واکنش رهاسازی هیدروژن و تهیه الکترودهای اصلاح شده که ضمن ارزان بودن، قابلیت انجام واکنش رهاسازی هیدروژن را با بازده و سینتیک مناسب داشته باشد، دارای اهمیت است [۴،۵]. در پیل‌های سوختی طبق معادله‌های شیمیایی (معادله‌های ۱ تا ۳)، گاز هیدروژن که به عنوان سوخت استفاده می‌شود، به الکتروود آند وارد و در آنجا اکسید می‌شود و پروتون و الکترون تولید می‌شود. الکترون‌ها از مدار بیرونی خارج شده و وارد مصرف‌کننده می‌شوند. اکسیژن موجود در کاتد با الکترونی که از مدار خارجی به داخل پیل باز می‌گردد و یون پروتون که از الکتروولیت عبور کرده واکنش داده و آب تولید می‌شود. حاصل این اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی، تولید الکترون و جریان یافتن آن در مدار خارجی، به عبارتی دیگر، تولید الکتروسیسته می‌باشد.



اغلب واکنش‌های ردوکس موردنظر در سطح الکتروود برهنه، از سینتیک انتقال الکترون کندی برخوردار بوده و فقط در پتانسیل‌های بالاتر و یا پایین‌تر از پتانسیل ردوکس ترمودینامیکی خود، با یک سرعت مناسب انجام می‌شوند. سرعت چنین واکنش‌هایی می‌تواند با استفاده از الکتروکاتالیزورهای مناسب تسریع شوند. یک الکتروکاتالیزور مناسب باید دارای ویژگی‌هایی، نظیر فعالیت زیاد، پایداری فیزیکی و مکانیکی مناسب بوده و نتایج کلی اثر آن به صورت کاهش در میزان پتانسیل اضافی فرآیند الکتروودی مورد نظر و افزایش در دانسیته جریان ایجاد شده، ظاهر گردد [۶].

نوع الکتروکاتالیزور، اندازه و شکل ذرات و شیوه توزیع آن‌ها بر روی بستر موردنظر، از عوامل بسیار مهم در بهبود سینتیک فرآیندهای الکتروودی در سطح الکتروودها و در نتیجه افزایش کارایی و توان پیل سوختی خواهند بود. کاربرد فناوری نانو در زمینه تهیه الکتروکاتالیزورهایی با ساختار نانو، باعث افزایش سطح مؤثر محل‌های انجام واکنش الکتروشیمیایی توسط نانو متخلخل‌ها در ابعاد مولکولی و بهبود سینتیک انتقال الکترون در پیل‌های سوختی متانولی مستقیم خواهد شد [۷]. فرآیندهای سطحی، از اهمیت فراوانی در فناوری‌های مرتبط با تولید انرژی الکتریکی برخوردارند. در این راستا، فرآیندهایی وجود دارند که بزرگی سطح نسبت به حجم را ایجاد می‌نمایند. در فرآیندهای کاتالیزوری سرعت فرآیند با سطح کاتالیزور رابطه مستقیم دارد. در فرآیندهای الکتروودی نیز جریان به سطح مؤثر الکتروود وابسته است. اندازه نانوذرات و نانوساختارها، به دلیل تأثیر بر روی سطح ویژه و خواص الکترونیکی آن‌ها که معمولاً متفاوت با حالت توده‌ای است، تأثیر بسزایی بر روی رفتار الکتروکاتالیزوری آن‌ها خواهد داشت [۸،۹].

در حال حاضر، مواد مبتنی بر پلاتین به دلیل دارا بودن مزایایی، از قبیل فعالیت کاتالیزوری بالا نسبت به سایر فلزات خالص، پایداری بالا و عمر طولانی مدت، مؤثرترین کاتالیزورها برای اکسایش الکتروشیمیایی سوخت‌های مورد استفاده در پیل‌های سوختی، نظیر هیدروژن، متانول، اتانول و غیره محسوب می‌شوند [۱۰]. بنابراین تهیه کاتالیزورهایی با قیمت مناسب و فعالیت بالا، یکی از موارد چالش برانگیز بوده و کاهش جرم پلاتین مورد استفاده به ازای ناحیه‌ی سطحی آن در طی فرآیند ساخت، یکی از اهداف اصلی محققین در تحقیقات پیل سوختی می‌باشد [۱۱]. استفاده از بسترهای نانو متخلخل پلاتین، یک راه حل برای کاهش میزان پلاتین مصرفی، کنترل اندازه و شکل ساختارهای پلاتینی است. این بسترهای متخلخل به دلیل داشتن مساحت سطح بالا، حجم بالای حفرات، حفرات منظم و یکنواخت، موجب توزیع یکنواخت ذرات پلاتین در سطح الکتروود اصلاح شده با این نوع مواد می‌گردند [۱۰]. در سال‌های اخیر از روش جابجایی گالوانی جهت تهیه نانو ذرات متخلخل طلا و پلاتین استفاده شده است [۱۲، ۱۳].

گرافن اکساید، ساختاری دو بعدی از یک لایه‌ی منفرد شبکه‌ای لانه زنبوری کربنی می‌باشد، مواد بر پایه‌ی گرافن اکساید، هدایت متوسط (بسته به میزان کاهش گرافن اکساید) و پایداری شیمیایی بالا و خواص الکتروشیمیایی بسیار عالی نشان می‌دهند. نسبت بالای سطح به حجم گرافن اکساید و همچنین خاصیت انحلال‌پذیری بالای آن در حلال‌های آبی و آلی به دلیل طیف گسترده‌ای از گروه‌های عاملی در سطح فعال آن، گرافن اکساید را برای مطالعات الکتروشیمیایی و برنامه‌های کاربردی بسیار جذاب کرده است. حلقه‌های اکسید شده ورقه‌های عامل‌دار شامل گروه زیادی از اپوکسی و گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد، در حالیکه ورقه‌ها به گروه‌های  $-OH$  و  $-COOH$  ختم می‌شوند. ناتمام بودن یا باز بودن حلقه‌های انتهایی در گرافن اکساید می‌تواند خواص الکترونیکی و شیمیایی آن را تغییر دهد. علاوه بر این، آن‌ها می‌توانند به راحتی در مقادیر انبوه در مقایسه با نانو لوله‌های کربنی تولید شوند [۱۴]. به دلیل ایجاد یک سوسپانسیون کلوئیدی پایدار توسط گرافن اکساید می‌توان از آن برای آماده‌سازی لایه‌های مختلف انواع الکتروودها استفاده کرد [۱۵].

در این کار، ابتدا گرافن اکساید کاهش یافته به روش الکتروشیمیایی بر روی الکتروود مغز مداد نشانده شد و سپس نانو ذرات کبالت با احیاء الکتروشیمیایی بر روی گرافن اکساید احیا شده، قرار گرفتند و نهایتاً نانو ذرات حفره‌دار پلاتین از طریق جابجایی گالوانی با نانو ذرات کبالت بر روی الکتروود ایجاد گردیدند. به این ترتیب وجود گرافن اکساید کاهش یافته همراه نانوذرات حفره‌دار پلاتین منجر به کاهش پتانسیل احیاء و افزایش جریان کاتدی واکنش آزادسازی هیدروژن گردید.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- محلول‌ها

محلول‌های مورد نیاز برای انجام آزمایش‌ها به صورت زیر تهیه شدند:

برای تهیه گرافن اکساید ابتدا محلول سوسپانسیون شده گرافن اکساید از روش هومر<sup>۱</sup> [۱۶] تهیه شد و سپس جهت تهیه محلول ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر گرافن اکساید، مقدار ۰/۰۰۱ گرم از پودر گرافن اکساید به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسانده شد سپس برای یکنواختی بیشتر محلول به مدت ۱۰ دقیقه داخل دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. جهت تهیه محلول کلرید کبالت ۲۰/۰ میلی مولار، از نمونه جامد کلرید کبالت استفاده شد. هم چنین محلول ۱۲۳/۰ میکرو مولار هگزاکلروپلاتینیک اسید (مرک<sup>۲</sup>، آلمان)، از رقیق کردن محلول ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر هگزاکلروپلاتینیک اسید تهیه شد و به این ترتیب محلول زرد رنگی برای لایه نشانی پلاتین روی سطح الکتروود به دست آمد.

## ۲-۲- وسایل و تجهیزات

مطالعات انجام شده در این پروژه با استفاده از دستگاه پلاروگرافی (الکتروشیمی) پار<sup>۳</sup> مدل ۳۹۴ صورت گرفت و از یک سیستم سه الکتروودی برای انجام روش های مختلف الکتروشیمیایی استفاده شد که شامل الکتروود مخالف از جنس پلاتین ساخت شرکت آذر الکتروود ایران، الکتروود مرجع Ag/AgCl/KCl (sat'd) و مغز مداد اصلاح شده با نانو ذرات حفره دار پلاتین/گرافن اکساید کاهش یافته با قطر ۲ mm و مساحت هندسی  $0.31 \text{ cm}^2$  آلمان به عنوان الکتروود کار استفاده گردید. در مطالعات امپدانس از نرم افزار FRA ۴/۹ و به منظور بررسی مورفورلژی سطح الکتروودهای اصلاح شده از دستگاه FESEM (MIRA3TESCAN-XMU) و دستگاه TEM مدل (Zeiss-EM10C (100 kV)) استفاده شد.

## ۲-۳- ساخت الکتروود مغز مداد اصلاح شده و اندازه گیری جریان حاصل از آزادسازی هیدروژن

برای اصلاح سطح الکتروود، ابتدا ۱۰/۰ میلی لیتر محلول گرافن اکساید تهیه شده به سل الکتروشیمیایی منتقل گردید. مغز مداد به عنوان الکتروود کار، الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی مورد استفاده قرار گرفت و سپس در حالی که محلول توسط همزن مغناطیسی یکنواخت می گردید، پتانسیل ۱/۰- ولت در مدت زمان ۲۵۰ ثانیه به محلول اعمال گشت و گرافن اکساید روی سطح الکتروود کار به صورت گرافن اکساید کاهش یافته (rGO/PGE)<sup>۴</sup> احیا گردید. در مرحله بعد، ۱۰/۰ میلی لیتر محلول کلرید کبالت ۲۰/۰ میلی مولار به داخل سل منتقل گردید و در حالی که محلول همچنان توسط همزن مغناطیسی همزده می شد، با همان روش قبل اما با اعمال پتانسیل ۱/۱۵- ولت و زمان ۲۰۹ ثانیه نانوذرات کبالت روی گرافن اکساید های احیا شده روی سطح الکتروود، به صورت (CoNPs/rGO/PGE)<sup>۵</sup> ایجاد گردیدند. جهت تعویض اتم های کبالت با اتم های پلاتین، ۱۰/۰ میلی لیتر محلول هگزاکلروپلاتینیک اسید به داخل سل منتقل گردید و این بار به صورت مدار باز

1 - Hummers

2 - Merck

3 - PAR

4 - Reduced Graphene Oxide/Pencil Graphite Electrode

5 - Cobalt Nano Particles/Reduced Graphene Oxide/Pencil Graphite Electrode

و بدون اعمال پتانسیل به مدت ۱۰ دقیقه زمان داده شد تا تعدادی از یون‌های پلاتین در نتیجه جابجایی گالوانی با اتم‌های کبالت، به طور خودبخودی و به صورت (HPtNPs/rGO/PGE)<sup>۱</sup> کاهیده شده و جایگزین کبالت‌های موجود در سطح الکتروود کار شوند.

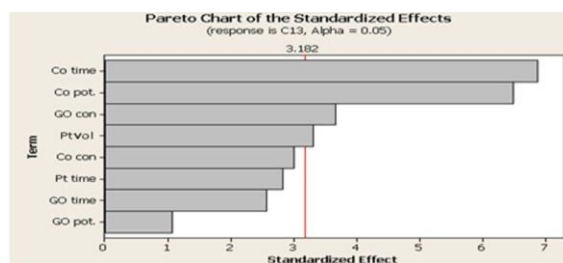
نهایتاً الکتروود مغز مداد اصلاح شده در مرحله قبل، داخل محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار به همراه الکتروود مرجع و کمی قرار داده شد. آنگاه اعمال پتانسیل در محدوده‌ی صفر تا ۱/۲- ولت به روش ولتامتری روبش خطی با سرعت روبش ۱۰/۰ mV/s انجام شد.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- بهینه‌سازی طراحی الکتروود با استفاده از روش CCD

طراحی ترکیب مرکزی (CCD)<sup>۲</sup>، مطالعه تأثیر متغیرهای مستقل (فاکتورها) یک فرآیند بر روی متغیرهای وابسته (پاسخ) آن از طریق انجام یک مجموعه آزمایشات هدفمند می‌باشد. این روش‌ها با کمترین هزینه و صرف وقت، بیشترین بازدهی را فراهم می‌آورند. تاکنون روش‌های طراحی آزمایش متفاوتی شناخته و بررسی شده‌اند که هر کدام از این‌ها کاربردهای مخصوص به خود را دارا می‌باشند و بسته به نوع هدف، روش طراحی آزمایش مورد نظر انتخاب می‌شود. اهداف روش‌های طراحی آزمایش، تعیین مؤثرترین فاکتورها بر روی پاسخ، تعیین میزان تأثیر هر فاکتور بر روی پاسخ و یافتن مقدار بهینه فاکتورها جهت حصول پاسخ بهینه می‌باشد [۱۷].

در ابتدا جهت انتخاب متغیرهای مؤثر بر میزان جریان الکتروود اصلاح شده HPtNPs/rGO/PGE، روش پلاکت-بورمن<sup>۳</sup> به کار برده شد. ۱۲ آزمایش طراحی شد و سپس با رسم منحنی پارتو<sup>۴</sup> (شکل ۱) که میزان تأثیر متغیرها را روی پاسخ اندازه‌گیری شده در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان می‌دهد، مشاهده شد که چهار پارامتر زمان و پتانسیل ترسیب الکتربکی کبالت، غلظت‌های گرافن اکساید و پلاتین بیشترین تأثیر را روی پاسخ اندازه‌گیری شده دارند.

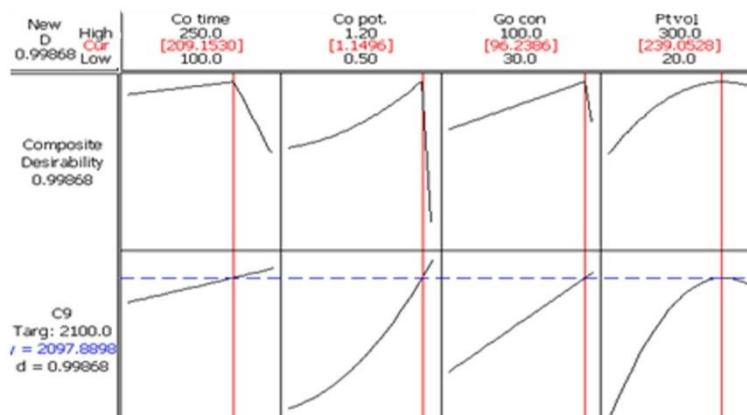


شکل ۱- منحنی پارتو نشان‌دهنده میزان تأثیر متغیرها روی پاسخ در سطح اطمینان ۹۵٪

- 1- Hollow Platinum Nano Particles/Reduced Graphene Oxide/Pencil Graphite Electrode
- 2- Central Composite Design
- 3 - Plackett-Burman
- 4 - Pareto

بنابراین جهت بهینه سازی این متغیرها با استفاده از روش CCD تعداد ۲۷ آزمایش طراحی شد و جریان های حاصل اندازه گیری شدند. در این ۲۷ آزمایش مقادیر مختلف از این چهار متغیر و مقادیر ثابت از سایر متغیرها استفاده گردید. که مقادیر سایر متغیرها برای پارامترهای پتانسیل و زمان احیا گرافن اکساید، غلظت کبالت و زمان ترسیب پلاتین به ترتیب برابر ۱/۰- ولت، ۲۵۰ ثانیه، ۲۰/۰ میلی مولار و ۱۰ دقیقه می باشد.

در این آزمایش از تکنیک ولتامتری روبش خطی، غلظت اسید سولفوریک ۰/۵ M و سرعت روبش پتانسیل ۱۰/۰ میلی ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیل صفر تا ۱/۲ V- استفاده شده است و سپس توسط نرم افزار MiniTab (ver. 16) مدل پاسخ بر حسب این چهار متغیر ساخته شده و منحنی های بهینه سازی به دست آمد که در شکل ۲ نشان داده شده است. نهایتاً با استفاده از منحنی های بهینه سازی در شکل ۲ مقادیر بهینه برای زمان و پتانسیل ترسیب الکتريکی کبالت، غلظت گرافن اکساید و پلاتین به ترتیب برابر ۲۰۹ ثانیه، ۱/۱۵- ولت، ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر و ۱۲۳/۰ میکرومولار بدست آمدند.



شکل ۲- منحنی بهینه سازی پارامترهای زمان و پتانسیل کبالت، غلظت گرافن اکساید و پلاتین

پس از بهینه سازی مواد و عوامل مؤثر در طراحی الکتروود توسط روش CCD، در ادامه اثر غلظت اسید سولفوریک بر روی دانسیته جریان HER<sup>۱</sup> در سطح الکتروود HPtNPs/rGo/PGE مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد که اسید سولفوریک با غلظت ۰/۵ مولار بهترین پاسخ را ایجاد می کند و غلظت های بالاتر باعث تولید حباب های هیدروژن روی سطح الکتروود می شد و تولید و تجمع زیاد حباب های هیدروژن به ازای این غلظت ها، منجر به نوفه ای شدن جریان می شود.

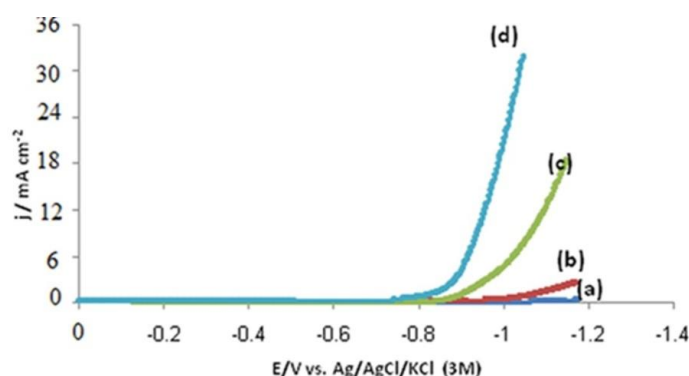
### ۲-۳- بررسی ولتامتری روبش خطی فرآیند HER در سطح الکتروودهای اصلاح شده

به منظور بررسی تغییرات رفتار الکتروشیمیایی در سطح الکتروود مغز مداد و بررسی توانایی الکتروود اصلاح شده در بهبود رفتار الکتروشیمیایی، پاسخ الکتروشیمیایی در سطح الکتروودهای مختلف از قبیل: الکتروود مغز مداد برهنه<sup>۲</sup>، الکتروودهای مغز مداد

1 - Hydrogen Evolving Reaction  
2 - Bare

اصلاح شده با گرافن اکساید کاهش یافته، نانوذرات کبالت/گرافن اکساید کاهش یافته، نانو ذرات پلاتین حفره‌دار/گرافن اکساید کاهش یافته مورد مقایسه قرار گرفت.

فعالیت الکتروکاتالیست ساخته شده برای فرآیند HER، توسط روش ولتامتری روبش خطی در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ M مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه ولتاموگرام‌های روبش خطی HER در سطح الکتروکاتالیست مغز مداد برهنه و الکتروکاتالیست مغز مداد اصلاح شده در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ M نشان می‌دهد که فرآیند HER می‌تواند بر روی الکتروکاتالیست مغز مداد اصلاح شده کاتالیز شود. با توجه به شکل ۳ واضح است که فعالیت الکتروکاتالیست مغز مداد برهنه برای HER در مقایسه با الکتروکاتالیست مغز مداد اصلاح شده، چندین مرتبه کوچک‌تر می‌باشد. با پیشرفت اصلاح کردن سطح الکتروکاتالیست مغز مداد توانایی کاتالیزوری آن نسبت به الکتروکاتالیست مغز مداد برهنه بهبود می‌یابد. همان‌طور که می‌توان در این شکل دید، شیب نمودار دانسیته جریان-پتانسیل برای الکتروکاتالیست مغز مداد اصلاح شده با HPtNPs/rGO/PGE تندتر از شیب سایر الکتروکاتالیست‌ها می‌باشد به گونه‌ای که دانسیته جریان HER تقویت شده و پتانسیل شروع آن به سمت پتانسیل‌های کم منفی‌تر جابجا می‌شود. دارا بودن مساحت سطح ویژه بالا، توزیع یکنواخت نانوذرات پلاتین می‌تواند از عوامل بهبود خاصیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست مغز مداد اصلاح شده فوق برای HER باشد.



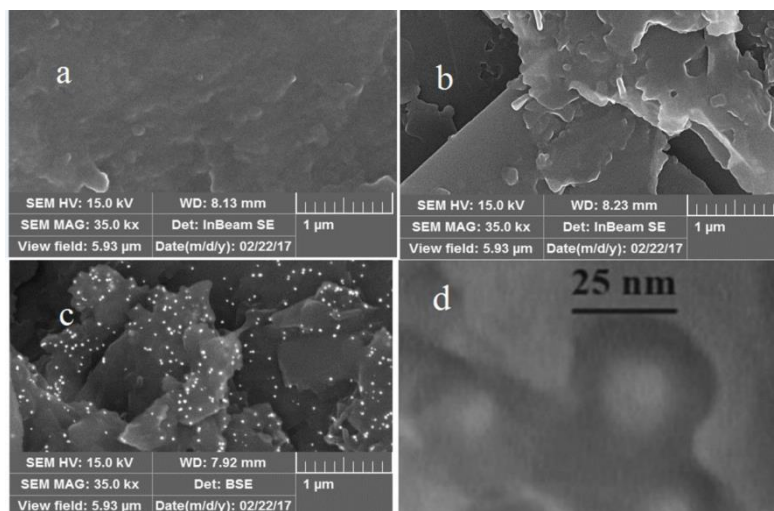
شکل ۳- ولتاموگرام‌های روبش خطی (a) الکتروکاتالیست مغز مداد برهنه، (b) الکتروکاتالیست مغز مداد اصلاح شده با rGO/PGE (c) الکتروکاتالیست مغز مداد اصلاح شده با CoNPs/rGO/PGE و (d) الکتروکاتالیست مغز مداد اصلاح شده با HPtNPs/rGO/PGE، در محلول ۰/۵ M از  $H_2SO_4$  و سرعت روبش  $100\text{ mV s}^{-1}$

### ۳-۳- بررسی مورفولوژی سطح الکتروکاتالیست HPtNPs/rGO/PGE با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۱</sup> (FESEM)

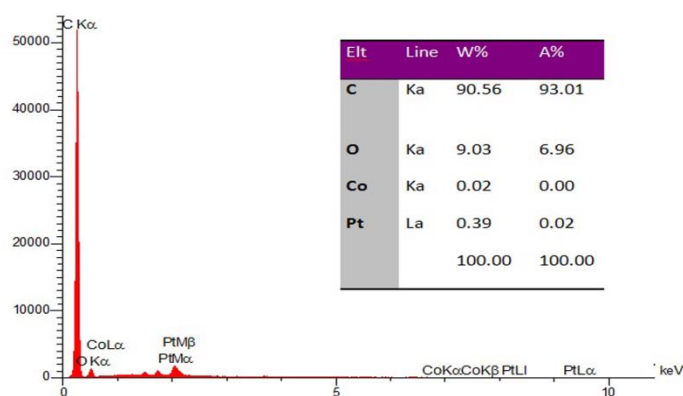
به منظور بررسی مورفولوژی سطح الکتروکاتالیست مغز مداد اصلاح شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup> (TEM) استفاده شد. در شکل ۴ تصاویر FESEM مربوط به سطح الکتروکاتالیست مغز مداد برهنه (6a) و الکتروکاتالیست‌های (6b) rGO/PGE و (6c) HPtNPs/rGO/PGE نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در قسمت (b) صفحات گرافن اکساید به خوبی دیده می‌شود و در قسمت (c) نانوذرات پلاتین جایگزین کبالت‌های موجود در سطح الکتروکاتالیست شده‌اند و به خوبی در بین صفحات گرافن اکساید پخش شده‌اند. هم‌چنین در قسمت (d) تصویر TEM، حفرات ایجاد شده در

1 - Field Emission Scanning Electron Microscope  
2 - Transmission Electron Microscopy

سطح الکتروود اصلاح شده را نشان می‌دهد. مشخصه‌یابی الکتروود اصلاح شده قبل و بعد از جایجایی گالوانی از طریق بررسی ریخت شناسی EDX (شکل ۵)، وقوع جایجایی گالوانی ناشی از تعویض یون‌های پلاتین با اتم‌های کبالت را تأیید کرد.



شکل ۴- تصاویر FESEM از سطح الکتروود مغز مداد (a) برهنه، (b) اصلاح شده با rGO/PGE، (c) اصلاح شده با HPtNP/rGO/PGE. (d) تصویر TEM از حفرات موجود در سطح الکتروود اصلاح شده



شکل ۵- تصویر EDX از سطح الکتروود اصلاح شده با HPtNP/rGO/PGE

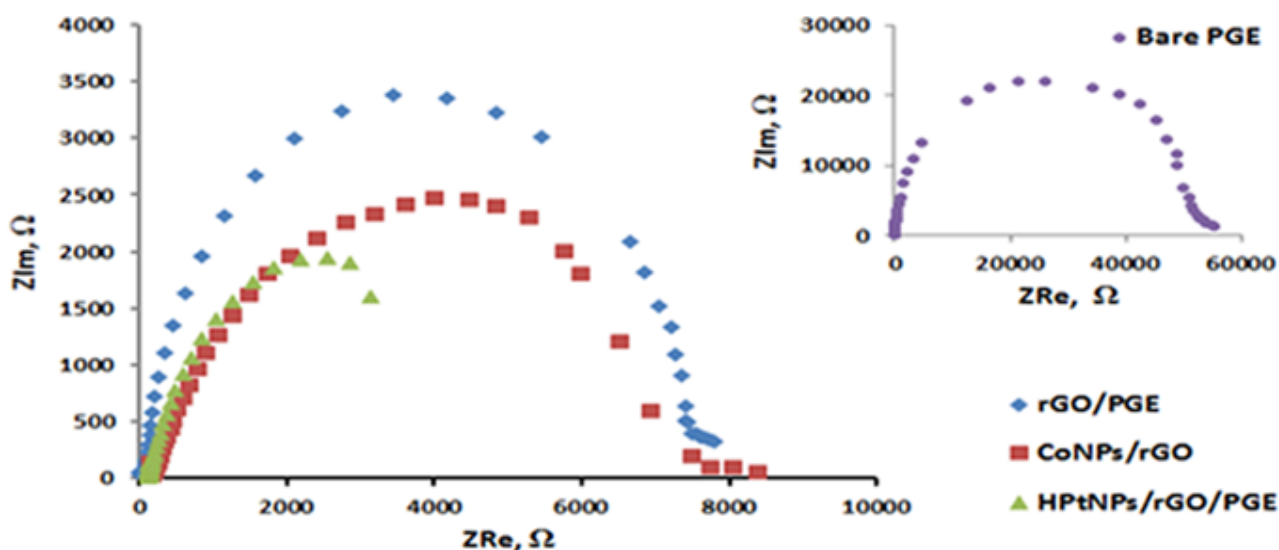
### ۳-۴- مطالعه طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده

به منظور بررسی تغییرات رفتار الکتروشیمیایی از طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. در این راستا، طیف امپدانس الکتروشیمیایی محلولی با نسبت مولی برابر از زوج اکسند/کاهنده  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  در سطح هر یک از الکتروودهای برهنه و اصلاح شده در محدوده فرکانس ۱۰/۰ هرتز تا ۱۰۰۰/۰ کیلوهرتز و ولتاژ جریان متناوب ۵/۰ میلی‌ولت ثبت شد و به صورت منحنی نایکوئیست  $Z_{im}^2$  نسبت به  $Z_{re}$  در شکل ۶ نشان داده شده است.

- 3 - Energy Dispersive X-ray
- 2 - Nyquist plot



در نمودار نایکوئیست، قطر نیم‌دایره، معرف مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) است. با استفاده از این شکل مقادیر مقاومت انتقال بار برای الکترودهای برهنه، rGO/PGE، CoNPs/rGO/PGE و HPtNPs/rGO/PGE به ترتیب ۵۲، ۷/۵، ۷/۳ و ۴/۶ کیلو اهم به دست می‌آید. بنابراین، مقاومت انتقال بار بین واکنشگر و سطح الکترودهای اصلاح شده نسبت به الکترودهای برهنه به شدت کاهش یافته است. البته در بین الکترودهای اصلاح شده نیز مقاومت انتقال بار به ترتیب از rGO/PGE، به CoNPs/rGO/PGE و به HPtNPs/rGO/PGE کاهش می‌یابد، که این کاهش مقاومت می‌تواند به افزایش هدایت و افزایش سطح الکترودها در اثر وجود گرافن اکساید کاهش یافته و نانوذرات فلزی کبالت و پلاتین نسبت داده شود.



شکل ۶- منحنی نایکوئیست Bare PGE، rGO/PGE، CoNPs/rGO/PGE، HPtNPs/rGO/PGE، در محلول حاوی ۵/۰ میلی مولار زوج ردوکس  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  در ۰/۱ مولار در محدوده فرکانس ۱۰/۰ هرتز تا ۱۰۰/۰ کیلوهرتز و ولتاژ جریان متناوب ۵/۰ میلی ولت

### ۵-۳- تجزیه سینتیکی فرآیند HER از طریق رسم منحنی‌های تافل

نمودار تافل بر اساس قسمت ابتدایی شروع فرآیند HER در ولتاموگرام روبش خطی در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ M بر سطح هر کدام از الکترودهای مورد مطالعه رسم شد. قسمت بالا رونده از نمودار، انتخاب گردید. با رسم منحنی تافل مقادیر ضریب انتقال الکترون و دانسیته جریان مبادله با توجه به آن محاسبه شد. ضریب انتقال الکترون از روی شیب منحنی تافل و دانسیته جریان مبادله ( $j_0$ ) از روی عرض از مبدأ آن قابل تعیین است. این محاسبات با توجه

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln j_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln j$$

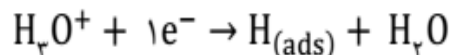
به رابطه تافل (معادله ۴) انجام گرفت [۱۸].

(۴)

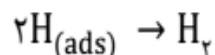
در این رابطه، R ثابت عمومی گاز ایده‌ال، T دمای مطلق بر حسب کلونین، و F ثابت فارادی،  $\eta$  پتانسیل مازاد،  $\alpha$  ضریب انتقال الکترون،  $j_0$  دانسیته جریان مبادله و  $j$  دانسیته جریان خوانده شده در هر پتانسیل می‌باشد. در جدول ۱ پارامترهای تافل محاسبه

شده برای واکنش HER در سطح الکترودهای مغز مداد برهنه و اصلاح شده ارائه شد. در مورد مکانیسم فرایند HER، سه مرحله واکنش محتمل برای انجام این فرایند در محیط اسیدی مطرح است [۱۹].

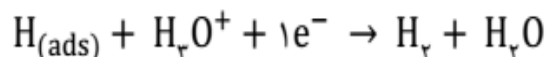
(۵) واکنش ولمر<sup>۱</sup>-تخلیه الکترودی



(۶) واکنش هیروفسکی<sup>۲</sup>



(۷) واکنش تافل<sup>۳</sup>



شیب نمودار تافل خصلت یک کاتالیزور است که توسط مرحله تعیین کننده سرعت (RDS<sup>۴</sup>) در فرایند HER مشخص می شود [۲۰]. تعیین و تفسیر شیب تافل برای نشان دادن مراحل مختلف موجود در واکنش مدنظر اهمیت دارد. ضریب انتقال الکترون در یک واکنش چند مرحله‌ای، به مرحله تعیین کننده سرعت بستگی دارد [۲۱].  $\alpha=0.5$ ، مکانیسمی را توصیف می کند که در آن، سرعت فرایند HER، مستقل از ماهیت باز ترکیب هیدروژن، به وسیله مرحله تخلیه الکترودی کنترل می شود. این در حالی است که  $\alpha=1/5$ ، به مکانیسم ولمر-هیروفسکی و  $\alpha=2$  به مکانیسم ولمر-تافل اشاره می کند که به ترتیب، به عنوان مکانیسم تخلیه/واجذب الکترودی جفت شده و مکانیسم تخلیه/واجذب شیمیایی جفت شده، محتمل ترین مکانیسم‌ها در اضافه ولتاژهای بالا هستند.

در این کار، مقدار  $\alpha$  حدود ۰/۵ برای الکتروده مغز مداد اصلاح شده با HPtNPs/rGO/PGE برآورد گردید که این مقدار به مکانیسم شامل مرحله تخلیه الکترودی به عنوان تعیین کننده سرعت، اشاره می کند.

دانسیتته جریان مبادله، پارامتر دیگری است که برای ارزیابی کارایی هر کاتالیزور مورد بررسی، قرار می گیرد. هر چه دانسیته جریان مبادله بالاتر باشد، بیان کننده خصلت کاتالیزوری بهتر است [۲۲]. در این کار، لگاریتم دانسیته جریان مبادله با استفاده از عرض از مبدأ نمودار تافل و نرمالیزه شدن بر حسب سطح هندسی برای الکترودهای اصلاح شده به دست آمد. نتایج حاکی از آن است که مقدار  $\alpha$  برای فرایند HER در سطح الکتروده مغز مداد اصلاح شده با HPtNPs/rGO/PGE، نسبت به مقدار بدست آمده در سطح الکتروده مغز مداد برهنه به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. این نتیجه، تقویت فعالیت کاتالیزوری پلاتین برای فرایند HER را تأیید می کند.

- 1 - Volmer reaction
- 2 - Heyrovsky reaction
- 3 - Tafel reaction
- 4 - Rate Determining Step

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی فرایند HER از طریق رسم منحنی‌های تافل

الکتروُد	Log (j /mA cm <sup>-2</sup> )	j <sub>0</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	شیب (mV dec <sup>-1</sup> )	α
الکتروُد مغز مداد برهنه	-۵/۹۱	۱/۲۳×۱۰ <sup>-۶</sup>	۱۹۸/۸	۰/۲۹۷
rGO/PGE	-۴/۵۷	۲/۶۹×۱۰ <sup>-۵</sup>	۱۹۲/۹	۰/۳۰۶
CoNPs/rGO/PGE	-۴/۴۴	۴/۴۷×۱۰ <sup>-۵</sup>	۱۴۷/۹	۰/۳۹۶
HPtNPs /rGO/PGE	-۴/۰۰	۱/۰۰×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱۳۸/۵	۰/۴۱۵

محلول آزمایش: اسید سولفوریک ۰/۵ M

۳-۶- اندازه‌گیری کرونوآمپرومتری به منظور تعیین پایداری الکتروُد مغز مداد اصلاح شده با HPtNPs/rGO/PGE پایداری طولانی مدت الکتروُد اصلاح شده با HPtNPs/rGO/PGE برای فرایند HER، با استفاده از منحنی کرونوآمپرومتری ثبت شده در پتانسیل ۰/۹ V- نسبت به Ag/AgCl/KCl (sat'd)، در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ M، مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که حتی پس از ۴۵ دقیقه اعمال پتانسیل به الکتروُد های اصلاح شده، تغییری در دانسیته جریان ایجاد نمی‌شود که این امر حاکی از پایداری قابل توجه الکتروُد اصلاح شده HPtNPs/rGO/PGE برای فرایند HER می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، تأثیر روش‌های الکتروشیمیایی تهیه نانوذرات حفره‌دار پلاتین/اگرافن اکساید کاهش یافته بر روی سطح الکتروُد مغز مداد جهت فرایند HER بررسی گردید. در این مطالعه، با استفاده از روش ساده جابجایی گالوانی از طریق قرار دادن الکتروُد مغز مداد اصلاح شده با CoNPs/rGO/PGE در محلولی از H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> استفاده شد. فعالیت الکتروکاتالیزوری الکتروُد مغز مداد اصلاح شده با HPtNPs/rGO/PGE برای HER با فعالیت الکتروُد مغز مداد برهنه تحت شرایط مشابه، مقایسه گردید. نتایج بدست آمده توانایی الکتروکاتالیزوری بهتری را برای کاتالیزور موجود بر سطح الکتروُد مغز مداد نشان دادند. داشتن مساحت سطح بالا، توزیع باریک اندازه حفرات و توزیع یکنواخت نانوذرات پلاتین روی سطح الکتروُد می‌تواند از دلایل خواص الکتروکاتالیزوری HPtNPs/rGO/PGE موجود بر سطح الکتروُد باشد.

در نهایت با توجه به اهمیت تهیه الکتروکاتالیزورهایی با کارایی مناسب و ارزان قیمت، در راستای الکتروکاتالیز فرایندهای انتقال الکترون پیل سوختی، تهیه بسترهای جدید با مساحت سطح بالا که امکان توزیع یکنواخت نانو ذرات فلزی را افزایش داده، از ارزش بالایی برخوردار است. کاتالیزورهای نانو متخلخل پلاتینی دسته جدیدی از این بسترها بوده که موضوعات بسیار گسترده‌ای را در مقابل پژوهشگران قرار داده است.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه دامغان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۶- منابع

- [۱] مظفری، سید احمد؛ بهمنی، منوچهر؛ مهدیان، پرستو؛ رحمانیان، رضا، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۴ (۱۳۹۴) ص ۹۱.
- [2] R. Ramachandran and R.K. Menon, *International Journal of Hydrogen Energy*, **23** (1998) 593.
- [3] A. Midilli and I. Dincer, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (2007) 511.
- [4] E.J. Popczun, J.R. Mckone, C.G. Read, A.J. Biacchi, A.M. Wiltrout, N.S. Lewis and R.E. Schaak, *Journal of the American Chemical Society*, **135** (2013) 9267.
- [5] B. Cao, G.M. Veith, J.C. Neufeind, R.R. Adzic and P.G. Khalifah, *Journal of the American Chemical Society*, **135** (2013) 19186.
- [6] M. V. Lototsky, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir and V. Yartys, *Progress in Natural Science: Materials International*, **27** (2017) 3.
- [7] I. Ali Khan, A. Badshah, N. Haider, S. Ullah, D.H. Anjum and M.A. Nadeem, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **18** (2014) 1545.
- [8] M. Haruta. *Catalysis Today*, **36** (1997) 153.
- [9] L. Han, P. Cui, H. He, H. Liu, Z. Peng and J. Yang, *Journal of Power Sources*, **286** (2015) 488.
- [10] A. Klocke, F. Von Stetten, R. Zengerle and S. Kerzenmacher, *Advanced Materials*, **7** (2011) 4976.
- [11] Z. H. Lin, M. H. Lin and H. T. Chang, *Chemistry*, **15** (2009) 4656.
- [12] S. Basavanna, B. K. Chethan and Y. R. Naik, *Journal of Chemical Pharmaceutical Sciences*, **6** (2014) 823.
- [13] H. R. Akbari Hasanjani and K. Zarei, *Chemical Papers*, In Press, doi.org/10.1007/s11696-018-0428-4.
- [۱۴] تیموری، شهناز؛ شیرخانلو، حمید؛ میرزا حسینی، سید علیرضا، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۶ (۱۳۹۷) ص ۲۰۳.
- [15] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chemical Society Reviews*, **39** (2010) 228.
- [16] W. S. Hummers and R. E. Offeman, *Journal American Chemical Society*, **80** (1985) 1339.
- [17] J. Monica and S. R. Martinez, *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, **14** (2014) 731.
- [18] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamental & Applications*. New York: John-Wiley, (2001).
- [19] B. E. Conway and B. V. Tilak, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 3571.
- [20] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Kluwer/Plenum Press, (2000).
- [21] P. Los, A. Rami and A. Lasia, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 135.
- [22] R. Ojani, J. B. Raoof and E. Hasheminejad, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (2013) 92.