



پژوهشکده نانوفناوری

گروه علوم و فناوری نانو

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته نانوشیمی

موضوع پایان نامه:

سنتز و بررسی خواص برخی از نانوالکتروکاتالیست‌های بر پایه طلا جهت استفاده در پیل‌های سوختی

الکلی ایزومری

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل حبیبی

پژوهشگر:

فراز محمد ولی پور

اردیبهشت ۹۸

حق طبع و نشر این پایان نامه برای دانشگاه اورمیه محفوظ است

## چکیده

برآوردهای کنونی ذخایر تثبیت شده سوخت‌های فسیلی که پتانسیل بالایی را در تولید دارند در چندین سال اخیر کم شده است و این امر براساس مصرف جهانی انرژی قابل استنتاج است. پیل سوختی ایزومری است که انرژی شیمیایی حاصل از واکنش یک اکسید شونده (سوخت) و اکسید کننده (اکسیژن هوا) را در سطح یک الکتروکاتالیست مناسب به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. در سالهای اخیر توجه ویژه‌ای به توسعه پیل‌های سوختی الکلی شده است. متانول با دارا بودن مزایایی از قبیل قیمت پایین، حمل آسان و دانسیته انرژی نسبتاً زیاد تا به امروز بعنوان مناسب‌ترین سوخت در پیل‌های سوختی الکلی مستقیم مطرح بوده است اما این نوع از پیلها دارای مشکلاتی از قبیل تولید مواد سمی، فعالیت و بازده پایین و قیمت بالای کاتالیزور مورد استفاده پلاتین هستند. این مشکلات موجب محدودیت کاربرد این پیلها می‌گردد و دانشمندان را بر آن می‌دارد تا از دیگر انواع الکلها از قبیل اتانول و ۲-پروپانول در پیل سوختی استفاده کنند، که معایب الکلها نوع اول را ندارند. هدف از این تحقیق، تهیه الکتروکاتالیستهای آندی برپایه طلا و بررسی اثر تقویت‌کنندگی نانوساختارهای اکسیدی مختلف نظیر اکسید کبالت، اکسید منگنز، اکسید تنگستن و غیره در افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی نانوساختارهای طلا در اکسایش سوخت‌های الکلی ایزومری نظیر ۲-پروپانول می‌باشد. لازم به ذکر است که مطالعات مقایسه‌ای میان عملکرد الکتروشیمیایی این نانوساختارها به کمک ولتامتری چرخه‌ای، کروئوآمپرومتری، امپدانس الکتروشیمیایی و کروئوپتانسیومتری انجام گردیده است. تمامی شرایط دخیل از قبیل دما، سرعت روبش و مقدار اکسید در فرآیند اکسایش به کمک این کاتالیزورها بهینه سازی گردید و در راستای مشخصه یابی ساختاری و ریخت شناسی الکتروکاتالیستهای تهیه شده در این تحقیق، روش پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی روبشی الکترونی (SEM) مورد استفاده قرار گرفت.

**کلید واژه ها:** پیل سوختی الکلی، نانوساختارهای اکسیدی، طلا، الکل ایزومری، الکترواکسایش.

## فهرست مطالب

۱-۱- منابع انرژی	۲
۱-۲- پیل سوختی	۳
۱-۳- تاریخچه پیل سوختی	۵
۱-۴- مزایای پیل های سوختی	۶
۱-۵- معایب پیل های سوختی	۷
۱-۶- انواع پیل های سوختی	۷
۱-۷- پیل سوختی قلبایی	۹
۱-۸- پیل سوختی پلیمری یا غشاء مبادله کننده پروتون	۱۱
۱-۹- پیل های سوختی الکلی	۱۳
۱-۱۰- پیل سوختی متانولی مستقیم	۱۵
۱-۱۱- پیل سوختی اتانولی مستقیم	۱۶
۱-۱۲- پیل سوختی الکل های ایزومری	۱۷
۱-۱۳- ۲- پروپانول و ۲- بوتانول به عنوان سوخت	۱۷
۱-۱۴- الکترو کاتالیستهای بر پایه پالادیم و طلا	۱۸
۱-۱۵- تاثیر اکسیدها و هیدرو اکسیدهای فلزی بر روی الکتروکاتالیست ها	۱۹
۱-۱۶- گرافن و مشتقات گرافنی	۲۰
۱-۱۷- تاریخچه گرافن	۲۲
۱-۱۸- روش های تولید گرافن	۲۲
۱-۱۹- گرافن اکسید	۲۳
۱-۲۰- تولید گرافن اکسید	۲۳
۱-۲۱- الکترو شیمی تجزیه ای	۲۴
۱-۲۲- روش ترسیب شیمیایی	۲۴

۲۵.....	۲۳-۱- روش ترسیب الکترو شیمیایی .....
۲۵.....	۲۴-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی .....
۲۶.....	۲۵-۱- سطح الکتروود و معرف های اصلاح کننده .....
۲۶.....	۲۶-۱- معرف های اصلاح کننده .....
۲۷.....	۲۷-۱- الکترودهای کربنی .....
۲۷.....	۲۸-۱- الکتروود کربن سرامیک .....
۲۸.....	۲۹-۱- الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده با نانو ساختارهای اکسیدی و فلز واسطه طلا.....
۲۸.....	۳۰-۱- نانو ساختار اکسید منگنز .....
۲۹.....	۳۱-۱- نانو ساختار اکسید کبالت .....
۳۰.....	۳۲-۱- روش سل-ژل .....
۳۱.....	۳۳-۱- نانوذرات طلا.....
۳۴.....	۳۴-۱- اهداف پایان نامه .....
۳۵.....	بخش ۲: بخش تجربی .....
۳۷.....	۲-۱- مواد شیمیایی .....
۳۸.....	۲-۲- الکتروود ها و دستگاه ها.....
۳۹.....	۲-۳- تهیه محلولها .....
۳۹.....	۲-۳-۱- تهیه محلول بافر فسفات .....
۳۹.....	۲-۳-۲- تهیه محلول سود ۰/۵ مولار .....
۴۰.....	۲-۳-۳- تهیه محلول سولفوریک اسید.....
۴۰.....	۲-۳-۴- تهیه محلول منگنز کلراید و آمونیوم پرکلرات .....
۴۰.....	۲-۳-۵- تهیه محلول کبالت نترات ۶ آبه .....
۴۱.....	۲-۳-۶- تهیه محلول اسیدی طلا.....
۴۲.....	۲-۳-۷- تهیه محلول سود با غلظت ۰/۳ مولار.....
۴۲.....	۲-۳-۸- تهیه محلول ۲-بوتانول در سود .....

۴۲.....	۲-۳-۹- تهیه محلول گرافن اکسید.....
۴۲.....	۲-۴- سنتز گرافن اکسید.....
۴۴.....	۲-۵- تهیه الکترودها.....
۴۴.....	۲-۵-۱- تهیه الکترود کربن سرامیکی.....
۴۵.....	۲-۵-۲- بستر کربنی استفاده شده.....
۴۵.....	۲-۶- تهیه الکترود کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید.....
۴۵.....	۲-۷- تهیه الکترود کربن سرامیک اصلاح شده با اکسید منگنز.....
۴۶.....	۲-۸- تهیه الکترود کربن سرامیک اصلاح شده با اکسید کبالت.....
۴۶.....	۲-۹- تهیه الکترود کربن سرامیک اصلاح شده با نانوذرات طلا.....
۴۷.....	بخش ۳: نتایج و بحث.....
۴۹.....	۳-۱- فعال سازی سطح الکتروود.....
۵۰.....	۳-۱-۱- بررسی با محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات.....
۵۰.....	۳-۱-۲- تعیین محدوده پتانسیل بهینه اعمال شده به الکتروود.....
۵۱.....	۳-۲- پیش تیمار در محلول سود.....
۵۲.....	۳-۳- بررسی مقایسه ای بین حالت های پیش تیمار و پس از پیش تیمار.....
۵۳.....	۳-۴- بررسی خواص فیزیکی شیمیایی و مورفولوژیکی الکترودهای کربن سرامیک.....
۵۳.....	۳-۵- بررسی الکتروشیمیایی بستر اکسیدی گرافن اکسید و بهینه سازی سرعت روبش و تعداد چرخه ها برای ترسیب آن.....
۵۵.....	۳-۶- بررسی بسترهای اکسیدی فلزات منگنز، کبالت، تنگستن، نیکل بر روی الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید و نانوذرات طلا.....
۵۸.....	۳-۷- بررسی الکتروشیمیایی الکتروود کربن سرامیک با بسترگرافن اکسید اصلاح شده با نانوذرات طلا.....
۶۲.....	۳-۸- الکتروترسیب نانو ذرات اکسید منگنز بر روی الکتروود CC GO.....
۶۴.....	۳-۹- الکتروترسیب نانو ذرات اکسید کبالت بر روی الکتروود CC GO.....
۶۶.....	۳-۱۰- بررسی الکترواکسایش ۲- بوتانول بر روی الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده.....

۶۷.....	۳-۱۱- بررسی اثر سرعت روبش در الکترواکسایش ۲-بوتانول
۶۹.....	۳-۱۲- بررسی اثر دما در الکترواکسایش ۲- بوتانول
۷۱.....	۳-۱۳- مطالعات کروئوآمپرومتری
۷۳.....	۳-۱۴- مطالعات کروئو پتانسیومتری
۷۴.....	۳-۱۵- مطالعات طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی
۷۶.....	۳-۴- نتیجه گیری
۷۶.....	منابع



## فهرست جداول

- جدول ۱-۱ خلاصه ای از برخی مشخصات اصلی انواع پیل سوختی ..... ۸
- جدول ۲-۲ لیست مواد مورد استفاده ..... ۳۷
- جدول (۱-۳): بررسی الکتروشیمیایی سطح الکتروود با استفاده از محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات / پتاسیم نیترات .... ۵۰
- جدول (۲-۳): شرایط بهینه سازی اعمال شده بر روی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید ..... ۵۵

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): شمای کلی یک پیل سوختی ..... ۴
- شکل (۲-۱): نحوه عملکرد پیل سوختی پلیمری ..... ۱۲
- شکل (۳-۱): (الف) تصویر گرافن واقعی (ب) تصویر گرافن ایده آل ..... ۲۱
- شکل (۴-۱): نمایی از گرافن اکسید ..... ۲۳
- شکل (۵-۱): تصویر TEM از نانوذرات  $Mn_3O_4$  ..... ۲۹
- شکل (۱-۲): تصویر Autolab ..... ۳۸
- شکل (۲-۲): تصویر Palmsens ..... ۳۹
- شکل (۳-۲): تصویر محلول منگنز کلراید و آمونیوم پرکلرات ..... ۴۰
- شکل (۴-۲): تصویر محلول کبالت نیترات ۶ آبه ..... ۴۱
- شکل (۵-۲): تصویر محلول اسیدی طلا ..... ۴۱
- شکل (۶-۲): تصویر گرافن اکسید ..... ۴۳
- شکل (۱-۳): ولتاگرام چرخه ای الکتروود CCE برهنه در محلول پتاسیم هگزامیانوفرات ۱۰ میلی مولار در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۶ ولت و سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه ..... ۵۱
- شکل (۲-۳): CV مربوط به عمل پیش تیمار در محلول سود ۰/۵ مولار ..... ۵۲
- شکل (۳-۳): CV مقایسه ای در محلول پتاسیم هگزامیانوفرات/پتاسیم نیترات ۰/۰۱ مولار. (a) قبل از پیش تیمار (b) پس از پیش تیمار ..... ۵۳
- شکل (۴-۳): تصویر SEM (a) الکتروود کربن سرامیک برهنه (b) الکتروود کربن سرامیک پس از اعمال پتانسیل ۰/۲- الی ۰/۶ ولت ..... ۵۴

- شکل (۳-۵): CV ترسیب الکتروشیمیایی گرافن اکساید بروی الکترود CCE با سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و ۲۰ چرخه ..... ۵۵
- شکل (۳-۶): ولتا گراموگرام چرخه ای الکترود کربن سرامیک اصلاح شده با مقادیر مختلف گرافن اکسید و ۰/۳ میلی گرم طلا در محلول نیم مولار سود حاوی ۲- بوتانول ..... ۵۶
- شکل (۳-۷): ولتاموگرام چرخه ای الکترود کربن سرامیک اصلاح شده با مقادیر مختلف گرافن اکسید و ۰/۳ میلی گرم طلا در محلول نیم مولار ..... ۵۷
- شکل (۳-۸): ولتاموگرام چرخه ای الکترودهای اصلاح شده با کربن سرامیک و نانوذرات اکسیدی مختلف و ۰/۱ میلی گرم طلا در محلول نیم مولار سود ۲- بوتانول ..... ۵۸
- شکل (۳-۹): کرومآمپروگرام ترسیب نانو ذرات طلا بروی الکترود CCE|GO در پتانسیل اعمالی ۰/۱- ولت در محلول اسیدی طلا ..... ۵۹
- شکل (۳-۱۰): ولتاگرام چرخه ای الکترود CCE|GO|Au در محلول سود نیم مولار حاوی ۲- بوتانول در سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه (مقادیر مختلف طلا از ۰/۱ تا ۰/۷ میلی گرم بر سانتی مترمربع) ..... ۶۰
- شکل (۳-۱۱): ولتاگرام چرخه ای الکترود CCE|GO|Au در محلول سود نیم مولار در سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه (مقادیر مختلف طلا از ۰/۱ تا ۰/۷ میلی گرم بر سانتی مترمربع) ..... ۶۰
- شکل (۳-۱۱): ولتاگرام چرخه ای الکتروترسیب نانوذرات اکسید منگنز بر روی الکترود CC|GO در محلول ۰/۰۰۲ مولار  $MnCl_2 + 0/1$  مولار  $NH_4ClO_4$  ..... ۶۲
- شکل (۳-۱۲): ولتاگرام چرخه ای الکترود CC|GO|MnOx|Au با مقادیر مختلف منگنز در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۰/۵ مولار ۲-بوتال (۲۰ چرخه گرافن اکساید و ۰/۵ میلی گرم طلا ترسیب شده) ..... ۶۳
- شکل (۳-۱۳): ولتاگرام چرخه ای الکترود CC|GO|MnOx|Au با مقادیر مختلف منگنز در محلول سود ۰/۵ مولار (۲۰ چرخه گرافن اکسید و ۰/۵ میلی گرم طلا ترسیب شده) ..... ۶۳

- شکل (۳-۱۴): ولتاگرام چرخه ای الکتروترسیب نانوذرات اکسید کبالت بر روی الکترود CC|GO در محلول  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ۰/۰۲ مولار ..... ۶۴
- شکل (۳-۱۵): ولتاگرام چرخه ای الکترود CC|GO|CoOx|Au با مقادیر مختلف کبالت در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۰/۵ مولار ۲-بوتال (۲۰چرخه گرافن اکساید و ۰/۵ میلی گرم طلا ترسیب شده) ..... ۶۵
- شکل (۳-۱۴): ولتاگرام چرخه ای الکترود CC|GO|CoOx|Au با مقادیر مختلف کبالت در محلول سود ۰/۵ مولار (۲۰چرخه گرافن اکساید و ۰/۵ میلی گرم طلا ترسیب شده) ..... ۶۵
- شکل (۳-۱۶): ولتاموگرام چرخه ای الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت برثانیه ..... ۶۶
- شکل (۳-۱۷): ولتاموگرام چرخه ای الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده در محلول سود ۰/۵ مولار در سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت برثانیه ..... ۶۷
- شکل (۳-۱۸): ولتاموگرام چرخه ای الکترود CC|GO|Au در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار در سرعت های رویش ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۱۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ میلی ولت برثانیه ..... ۶۸
- شکل (۳-۱۹): ولتاموگرام چرخه ای الکترود CC|GO|MnO|Au در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار در سرعت های رویش ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۱۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ میلی ولت برثانیه ..... ۶۸
- شکل (۳-۲۰): ولتاموگرام چرخه ای الکترود CC|GO|CoO|Au در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار در سرعت های رویش ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۱۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ میلی ولت برثانیه ..... ۶۹
- شکل (۳-۲۱): ولتاموگرام چرخه ای الکترود CC|GO|Au در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار ..... ۷۰
- شکل (۳-۲۲): ولتاموگرام چرخه ای الکترود CC|GO|MnO|Au در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار ..... ۷۰

- شکل (۳-۲۳): ولتاموگرام چرخه ای الکتروکاتالیزور  $CC|GO|CoO|Au$  در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار  
 ۷۰ .....
- شکل (۳-۲۴): کروئوآمپروگرام مربوط به الکتروکاتالیزور  $CC|GO|Au$  در پتانسیل‌های اعمالی مختلف در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار  
 ۷۱ .....
- شکل (۳-۲۵): کروئوآمپروگرام مربوط به الکتروکاتالیزور  $CC|GO|CoO|Au$  در پتانسیل‌های اعمالی مختلف در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار  
 ۷۲ .....
- شکل (۳-۲۶): کروئوآمپروگرام مربوط به الکتروکاتالیزور  $CC|GO|MnO|Au$  در پتانسیل‌های اعمالی مختلف در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار  
 ۷۲ .....
- شکل (۳-۲۶): کروئوآمپروگرام مربوط به الکتروکاتالیزورهای کبن سرامیک اصلاح شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار با جریان اعمالی ۷۱۴ میکرو آمپر. (a)  $CC|GO|Au$  (b)  $CC|GO|MnO|Au$  (c)  $CC|GO|CoO|Au$   
 ۷۳ .....
- شکل (۳-۲۷): نمودار نای کوئیسیت اکسایش ۲-بوتانول در پتانسیل‌های مختلف ضبط شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار بر روی الکتروکاتالیزور  $CC|GO|Au$   
 ۷۴ .....
- شکل (۳-۲۸): نمودار نای کوئیسیت اکسایش ۲-بوتانول در پتانسیل‌های مختلف ضبط شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار بر روی الکتروکاتالیزور  $CC|GO|CoO|Au$   
 ۷۵ .....
- شکل (۳-۲۹): نمودار نای کوئیسیت اکسایش ۲-بوتانول در پتانسیل‌های مختلف ضبط شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار بر روی الکتروکاتالیزور  $CC|GO|MnO|Au$   
 ۷۵ .....



# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱- منابع انرژی

تأمین انرژی، یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی بشر از ابتدای تاریخ تا حال بوده است. رفته رفته و با پیشرفت‌های بیشتر در زمینه‌های مختلف زندگی افراد بشر، این نیاز بارزتر شده است و اکنون به یکی از دغدغه‌های مهم جوامع بشری تبدیل شده است. در دو سه قرن اخیر، سوخت‌های فسیلی همچون نفت، ذغال سنگ، و از همه مهم‌تر گاز طبیعی به عنوان منابع سرشار و لایزال انرژی به شمار می‌رفتند و از این بابت، بشر هیچ حد و مرزی در استفاده از این منابع برای خود قائل نبود. با آغاز قرن بیستم و افزایش بی‌رویه جمعیت، نیاز به انرژی بیش از پیش خود نمایی کرد و تأمین‌کنندگان انرژی را به تلاش بیشتر برای پاسخ به نیاز روز افزون بشر سوق داد. پیشرفت‌های تکنولوژی توانستند از طریق بالا بردن بازده انرژی سیستم‌ها و بالا بردن سطح برداشت انرژی از منابع سوخت فسیلی، مقداری از این مشکلات را بکاهند، ولی این راه حل همیشگی نبود. زیرا میزان تقریبی ذخایر فسیلی به اندازه‌ای است که چنان‌چه به همین روند استفاده از این سوخت‌ها ادامه یابد، در آینده نزدیک، جهان با کمبود سوخت و مشکلات زیست‌محیطی زیادی مواجه خواهد شد.

عمده مصرف سوخت‌های فسیلی در موتورهای احتراق داخلی می‌باشد که به دلیل خاصیت آلوده‌کنندگی زیاد و به جا گذاشتن ذرات معلق و مضر در هوا، باید به دنبال راه‌های بهینه‌سازی و جایگزینی سوخت‌های جدید بود.

سوختی که در سال‌های اخیر مطالعات زیادی روی آن انجام شده است، هیدروژن می‌باشد. هیدروژن، منبع نوید بخشی برای تأمین انرژی به شمار می‌آید و می‌توان آن را در پیل‌های سوختی به کار گرفت. اگر هیدروژن به عنوان سوخت احتراقی به کار برده شود، دی‌اکسید کربن تولید نخواهد شد. ولی چون هیدروژن

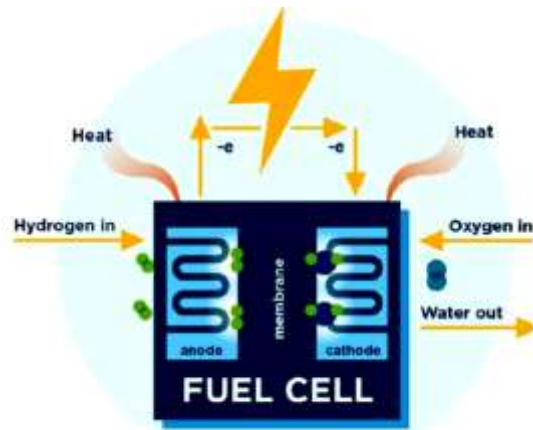
در مقایسه با سوخت های رایج، حجم های بالاتری را اشغال می کند و با توجه مربوط به امنیت هیدروژن، تلاش برای یافتن و جایگزین کردن سوخت های جدید ادامه دارد.

سوخت های دیگری که توجه زیادی را در سال های اخیر به خود جلب کرده اند، سوخت های الکلی می باشند. استفاده از الکل به عنوان سوخت در موتورهای درون سوز و یا در پیل های سوختی، به دلیل فواید زیست محیطی و اقتصادی، هم چنین دانسیته انرژی بالای آن ها و آسانی ذخیره سازی و حمل آن ها از اهمیت خاصی برخوردار است [۱].

## ۲-۱- پیل سوختی

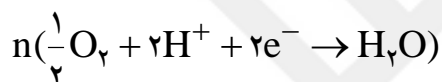
پیل سوختی<sup>۱</sup> یک وسیله الکترو شیمیایی است که انرژی شیمیایی سوخت را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می کند. پیل سوختی، توانایی تولید انرژی با بازدهی بالا و محصولات با کمترین آلودگی را دارد. پیل های سوختی، انواع مختلفی دارند اما همه آنها ساختار کلی یکسانی دارند. یعنی از دو الکتروود، آند<sup>۲</sup> (منفی) و کاتد<sup>۳</sup> (مثبت) تشکیل شده اند. این دو الکتروود به وسیله یک الکتروولیت جامد یا مایع که ذرات باردار الکتریکی را جا به جا می کند، از هم جدا شده اند. پیل سوختی تا زمانی که از نظر هیدروژن و اکسیژن تأمین شود، الکتروسیته تولید خواهد کرد. اساس کار یک پیل سوختی ساده به نظر می رسد ولی ساخت آن در عمل با هزینه پایین و بازدهی بالا، واقعا پیچیده است. در شکل (۱-۱)، شمای کلی یک پیل سوختی مشاهده می شود:

۱Fuel cell  
۲Anode  
۳Cathode

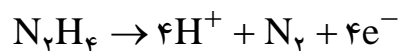
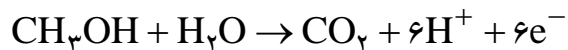


شکل (۱-۱): شمای کلی یک پیل سوختی

- واکنش کاتدی در پیل‌های سوختی:



- واکنش آنودی در پیل‌های سوختی بر حسب نوع سوخت:



پیل‌های سوختی الکلی، به دلیل دانسیته بالای انرژی و راحتی ذخیره کردن، به عنوان یک منبع مهم تولید انرژی برای وسایل قابل حمل به طور ویژه ای مورد توجه قرار گرفته اند. اما قیمت بالا و محدودیت ذخایر الکتروکاتالیست‌های فلزی گران قیمت، کاربرد پیل‌های سوختی الکلی را با چالش جدی روبه رو کرده است. علاوه بر این، جذب سطحی قوی مونو اکسید کربن حاصل از اکسایش الکل بر روی سطح کاتالیست، باعث مسمومیت شده و از اکسایش الکل ممانعت به عمل می آید.

یک راه حل برای کاهش استفاده از پلاتین و بهبود فعالیت الکتروکاتالیتیکی کاتالیست‌های آندی، استفاده از کاتالیست‌های آلیاژی چند جزئی است. اگر پلاتین به عنوان کاتالیست در قسمت آند مورد استفاده قرار

بگیرد، توسط مونواکسید کربن که به عنوان یک محصول فرعی در اکسایش الکل‌ها در پیل‌های سوختی الکلی تولید می‌شود، مسموم می‌گردد. به این دلایل، کاتالیست‌های غیر پلاتینی در پیل‌های سوختی با دمای پایین مورد آزمایش قرار گرفته‌اند.

### ۳-۱- تاریخچه پیل سوختی

در سال ۱۸۳۹ ویلیام گرو<sup>۱</sup> فیزیکدان و روزنامه‌نگار انگلیسی، اصول کار پیل سوختی را کشف کرد. او اولین پیل سوختی را با سرمشق گرفتن از الکترولیز آب، طی واکنش معکوس و در حضور کاتالیست پلاتین ساخت. اما سابقه تولید پیل سوختی به سال ۱۸۸۹ بر می‌گردد که اولین پیل سوختی توسط لودویک مند<sup>۲</sup> و چارلز لنجر<sup>۳</sup> ساخته شد. در اوایل قرن بیستم، تلاش‌هایی در جهت توسعه پیل سوختی صورت گرفت. فصلی دیگر از تاریخچه پیل سوختی، توسط فرانسیس بیکن<sup>۴</sup> از دانشگاه کمبریج انجام شد. او در سال ۱۹۳۲ بر روی ماشین ساخته شده توسط مند و لنجر، اصلاحات بسیاری انجام داد. این اصلاحات شامل جایگزینی کاتالیست گران قیمت پلاتین با نیکل و هم چنین استفاده از پتاسیم هیدروکسید قلیایی به ج جای اسید سولفوریک غلیظ به دلیل مزیت عدم خوردگی آن می‌باشد. این اختراع که اولین پیل سوختی قلیایی بود، پیل "Bacon" نامیده شد. او ۲۷ سال تحقیقات خود را ادامه داد تا توانست یک پیل سوختی کامل ارائه نماید.

بیکون در سال ۱۹۵۹، پیل سوختی با توان پنج کیلو وات را تولید نمود که می‌توانست نیروی محرکه یک دستگاه جوشکاری را تأمین نماید. در سال ۱۹۶۰ سازمان فضایی آمریکا (ناسا) از پیل سوختی قلیایی که برای

<sup>1</sup>William groove  
<sup>2</sup>Ludwig mond  
<sup>3</sup>Charles lenjer  
<sup>4</sup>Bacon

اولین بار توسط توماس بیکن ساخته شد، در سفینه‌های جیمینی<sup>۱</sup> و آپولو<sup>۲</sup> جهت تولید الکتریسیته و تهیه آب مورد نیاز فضانوردان استفاده کرد. در طی دهه هفتاد، فن آوری پیل سوختی در وسایل خانگی خودرو به کار گرفته شد. اولین خودروی مجهز به پیل سوختی، حدود سال ۱۹۷۰ توسط شرکت جنرال موتورز آمریکا ساخته شد [۲].

#### ۴-۱- مزایای پیل‌های سوختی

- داشتن بازدهی بالا نسبت به وسایلی که از سوخت‌های شیمیایی معمول نظیر نفت و بنزین استفاده می‌کنند.
- به دلیل وابسته نبودن به سوخت‌های فسیلی متداول نظیر بنزین و نفت، وابستگی و ناپایداری اقتصادی کاهش می‌یابد.
- کاهش اتلاف انرژی
- سازگاری با محیط زیست؛ چون تنها محصول جانبی ایجاد شده در پیل‌های سوختی، آب است.
- عدم آلودگی صوتی به سبب نداشتن قسمت‌های متحرک
- هزینه نصب کم و راه‌اندازی آسان
- قابل تنظیم بودن زمان عملکرد با توجه به میزان سوخت
- امکان استفاده از سوخت‌های گوناگون
- نگهداری بسیار ساده به علت عدم وجود اجزای متحرک
- قابلیت تولید هم‌زمان برق و حرارت

<sup>1</sup> Gemini

<sup>2</sup> Apollo

- طراحی و ساخت توان‌های کم (میلی وات) تا زیاد (مگا وات)

#### ۱-۵- معایب پیل‌های سوختی

- گران بودن؛ در ساخت این وسایل از مواد گران قیمت (کاتالیست‌ها) استفاده می‌شود.
- در کار طولانی مدت، ممکن است گرما مشکلاتی چون افت انرژی را موجب شود.
- در صورت استفاده از سوخت ناخالص، کار و گرمای بیش از حد موجب رسوب کربن و در نهایت مسمومیت پیل می‌گردد [۳].

#### ۱-۶- انواع پیل‌های سوختی

۱. پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)
۲. پیل سوختی کربنات مذاب<sup>۲</sup> (MCFC)
۳. پیل سوختی اسید فسفریک<sup>۳</sup> (PAFC)
۴. پیل سوختی قلیایی<sup>۴</sup> (AFC)
۵. پیل سوختی پلیمری یا غشاء مبادله کننده پروتون<sup>۵</sup> (PEFC)

پیل‌های سوختی اساساً به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱. پیل‌های سوختی با دمای عملکرد بالا
۲. پیل‌های سوختی با دمای عملکرد پایین

---

1 Solide oxide fuel cell  
2 Molten carbonate fuel cell  
3 Phosphoric acid fuel cell  
4 Alkaline fuel cell  
5 Proton exchange membrane cell

پیل‌های سوختی دمای پایین عموماً به اکسیژن و هیدروژن نسبتاً خالص نیاز دارند و این گازها به راحتی با ناخالصی آلوده می‌شوند. این پیل‌ها عموماً به الکتروکاتالیست فلز نجیب نیاز دارند، زیرا سرعت واکنش در دمای پایین کاهش می‌یابد.

پیل‌های سوختی دمای پایین، بوسیله کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید مسموم می‌شوند و این ترکیبات، باید از محیط پیل حذف شوند تا از تخریب الکترولیت یا سمیت کاتالیست جلوگیری شود [۴].

جدول (۱-۱)، برخی از مشخصات انواع پیل سوختی (الکترولیت، الکترودهای به کار رفته، کاتالیست، دمای عملکرد پیل سوختی، بار حامل و سوخت مورد استفاده) را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۱ خلاصه‌ای از برخی مشخصات اصلی انواع پیل سوختی

PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	
غشاء مبادله کننده یون	پتاسیم هیدروکسید	فسفریک اسید	کربنات مذاب	زیر کونیا پایدار شده با ایتريم	الکترولیت
کربن	فلزهای انتقال دهنده	کربن	نیکل و اکسید نیکل	Pervoskite	الکترودها
پلاتین	پلاتین	پلاتین	الکترودهای فلزی	الکترودهای فلزی	کاتالیست
۸۰-۴۰	۲۲۰-۶۵	۲۰۵	۶۵۰	۱۰۰۰-۶۰۰	دمای عملکرد (سانتی‌گراد)
$H^+$	$OH^-$	$H^+$	$CO_3^{2-}$	$O^2$	بارحامل
$H_2$ خالص	$H_2$ خالص	$H_2$ خالص	$H_2, CO, CH_4$	$H_2, CO, CH_4$	سوخت

## ۷-۱- پیل سوختی قلیایی

پیل سوختی قلیایی در برنامه های فضایی، تاریخ طولانی دارد. این سیستم، در رفت و آمد فضایی به صورت خیلی گران استفاده شده است که تولید قدرت برای سیستم های مسطح با ترکیب هیدروژن و اکسیژن ذخیره شده در سیستم سوخت رسانی موشکی و تولید آب برای فضانوردان، به منظور نوشیدن را شامل می شود [۴]. نوعی از پیل های سوختی است که در آن دو الکترود توسط ماده ای متخلخل که با یک محلول آلکالاین مایع مانند KOH اشباع شده است، جدا شده اند. این محلول CO<sub>2</sub> را می تواند در خود حل کند. پس ممکن است طی این فرآیند KOH به K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> تبدیل شود که اصطلاحاً می گوئیم پیل مسموم شده است. به همین دلیل در پیل های سوختی آلکالاین از اکسیژن خالص استفاده می شود تا مقدار CO<sub>2</sub> به حداقل برسد. پیل های سوختی اکسیژن خالص عموماً قیمت بالایی دارند. ساز و کار اصلی این مسمومیت، مسدود شدن غیر قابل بازگشت حفره های کاتد توسط K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و نیز کاهش رسانشی یون الکترولیت است که البته بابازگرداندن KOH به غلظت اصلیش قابل بازگشت است. [۵]

تحقیقات نشان می دهد که سلول های سوختی الکالاین اگر دردمای بالا کار کنند میزان این مسمومیت کاهش می یابد، چون دمای اتاق باعث تسریع در رسوب کردن K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> می شود. علاوه براین، این رسوب به مرور زمان باعث کاهش آب گریزی لایه زیری الکترود می شود که به تضعیف ساختار و شارش الکترود می انجامد.

دو نوع عمده از پیل های سوختی قلیایی وجود دارد:

- ۱- الکترولیت ایستا ( استاتیک)
- ۲- الکترولیت متحرک ( دینامیک)

الکترولیت ایستا نوعی است که عموماً از یک جدا کننده از جنس پنبه نسوز اشباع شده در پتاسیم هیدروکسید استفاده می کنند . تولید آب به وسیله تبخیر از روی آند صورت می گیرد.[۶]

این فرآیند به تولید آب خالص می انجامد که ممکن است برای استفاده های بعدی نگهداری شود . این سلول های سوختی عموماً برای دسترسی به بالاترین راندمان و عملکرد از پلاتینیوم و طلا (Au,Pt) به عنوان کاتالیزور استفاده می کنند . این نوع پیل ها در شاتل های فضائی به کار می روند . از سوی دیگر در سیستم الکترولیت متحرک الکترولیت می تواند بین الکترودها ( به صورت موازی) یا درون الکترودها در جهت عرضی حرکت کند . در نوع جریان موازی آب تولید شده درون الکترولیت نگهداری میشود . در سلول های جریان موازی برای ایجاد شارش به فضای بیشتری نیاز است که همین امر باعث افزایش مقاومت سلول و کاهش توان خروجی در مقایسه با انواع الکترولیت ثابت می شود.[۷]

در نوع عرضی الکترولیت قابل تعویض می باشد و ساخت آن هزینه پایین تری را شامل می شود.

از انواع مختلف سلول های سوختی الکالاین می توان به سلول های سوختی متیل هیدرید و سلول سوختی مستقیم بورهیدرید اشاره کرد.

پیل های سوختی قلیایی دارای مزایایی نسبت به پیل های سوختی اسیدی می باشند . که از جمله از آن می توان به موارد زیر اشاره کرد :

۱- توانائی عملکرد در محدوده دمایی  $90^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$

۲- بازده الکتریکی بالاتر

این مزایا به این علت می باشد که اکسیژن با سرعت بیشتر از نظر سینتیکی در کاتد احیا می شود . همچنین

یک آکالاین سرعت اکسایش سوخت های مختلف مانند متانول ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) را افزایش می دهد. [۸]

پیل های سوختی آکالاین از نظر اقتصادی نیز دارای برتری هستند چون ارزان ترین نوع پیل ها می باشند.

تکنولوژی جدیدی در زمینه این سلول های سوختی مورد بررسی قرار گرفته است ، این تکنولوژی استفاده

از الکالاین جامد به جای مایع است که با تعویض غشای آنیون آکالاینی انجام می شود . این امر مسئله

مسمومیت را تقریباً به طور کامل حل می کند. [۹]

#### ۸-۱- پیل سوختی پلیمری یا غشاء مبادله کننده پروتون

پیل سوختی پلیمری، در اوایل دهه ۱۹۶۰ توسط ویلیام توماس گروپ<sup>۱</sup> و همکارانش از شرکت جنرال

الکترولیت ابداع شد. در ابتدا، غشاهای پلی استیرن سولفامات برای الکترولیت مورد استفاده قرار می گرفتند.

اما در سال ۱۹۶۶، پلیمر نفیون<sup>۲</sup> جایگزین آن گردید که دارای دوام و عملکرد بهتری نسبت به پلی استیرن

سولفامات است. چندین اختراع خاص مثل بارگذاری اندک کاتالیزور پلاتین و الکتروود به صورت فیلم نازک،

هزینه پیل های سوختی را کاهش داده و باعث توسعه سیستم های پیل سوختی پلیمری شد.

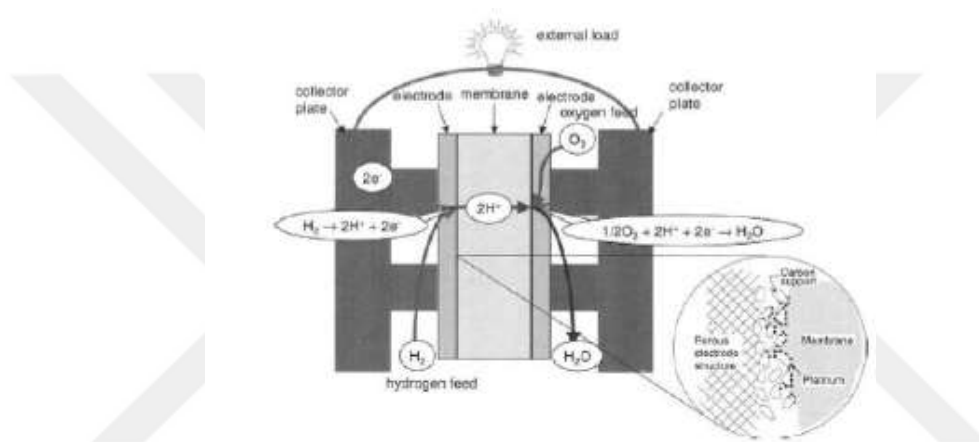
در سال های اخیر، به دلیل پیرسفته فناوری و موفقیت در استفاده از پیل سوختی پلیمری در اتوبوس های

شهری و اتومبیل های شخصی، افق های امید بخشی برای گسترش روز افزون استفاده از این پیل پدیدار شده

است. به طوری که می توان ادعا کرد پیل سوختی پلیمری، مرحله تجاری شدن خود را آغاز کرده است.

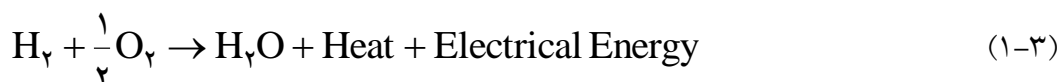
پیل سوختی پلیمری دارای دانسیته انرژی بالا، راه اندازی سریع و دمای عملکردی پایین است. بنابراین برای استفاده در حمل و نقل و جایگزینی باتری، ایده آل است. هزینه فعلی این سیستم‌ها بالا است، با این حال تکنیک‌های تولید انبوه؛ این هزینه‌ها را کاهش داده و ممکن است پیل سوختی پلیمری را فعال کند. [۱۰]

شکل (۱-۲)، نحوه تولید الکتریسیته از گازهای واکنش گر هیدروژن و اکسیژن در یک پیل سوختی پلیمری را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۲): نحوه عملکرد پیل سوختی پلیمری

دمای کار پایین پیل سوختی پلیمری اگرچه سبب راه اندازی سریع و افزایش طول عمر پیل می‌شود، اما سرعت فعل و انفعالات الکتروشیمیایی پیل؛ پایین آمده و استفاده از کاتالیست پلاتین ضروری می‌شود. واکنش‌های الکتروشیمیایی پیل سوختی پلیمری را می‌توان به طور خلاصه به این صورت نوشت:



## ۹-۱- پیل‌های سوختی الکلی

در سال‌های اخیر پیشرفت به وجود آمده در پیل‌های سوختی توجه‌ها را به پیل‌های سوختی الکلی مستقیم جلب کرده است. این پیل‌ها منبع موثری برای تولید انرژی هستند. برای مثال: پیل‌های سوختی اتانول و متانول مستقیم.

ترکیبات الکلی دارای یک کربن (متانول و فرمیک اسید) و دو کربن و بالاتر (اتانول، اتیلن گلیکول، پروپانول و بوتانول) در پیل‌های سوختی الکلی مستقیم<sup>۱</sup> (DAFC) در دمای پایین، مطالعه شده‌اند. مطالعات گسترده‌ای بر روی اکسایش الکترو شیمیایی متانول صورت گرفته است. اکسایش الکترو شیمیایی الکل‌های دارای چند اتم کربن (اتانول، اتیلن گلیکول، پروپانول و بوتانول) هنوز در حال بررسی است، چون مکانیسم واکنش پیچیده دارند. پیل‌های سوختی الکلی مستقیم، منابع مؤثر و مفیدی برای دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل هستند زیرا سوخت‌های الکلی مایع، ذخیره و جا به جایی آسان دارند و چگالی انرژی بالایی نسبت به گاز هیدروژن دارند [۱۱].

در این بین، متانول بیشترین استفاده را به عنوان سوخت داشته است. پیل سوختی متانولی مستقیم<sup>۲</sup> (DMFC)، معمولاً در محیط اسیدی و با کاتالیست پلاتین مورد استفاده قرار گرفته است.

امروزه پیل‌های سوختی الکلی با غشای آنیونی به عنوان یک منبع انرژی در دسترس و قابل حمل مورد توجه می‌باشند. در این میان پیل‌های سوختی الکلی قلیایی مزایای مهمی نسبت به پیل‌ها با غشای پروتونی را دارا

<sup>1</sup>Direct alcoholic fuel cell  
<sup>2</sup>Direct methanol fuel cell

می باشند سرعت اکسایش و کاهش اکسیژن در پیل قلیایی بیش تراز نوع اسیدی می باشد. همچنین پیل های سوختی الکلی انرژی بیشتری نسبت به نوع گازی (مانند هیدروژن) تولید می کنند.

در گذشته از متانول به عنوان منبع سوختی استفاده می شد اما به دلیل پایین بودن سرعت الکترواکسایش آن، مسمومیت، اثر میان عبور بالا و نقطه جوش پایین دیگر کمتر مورد استفاده قرار می گیرد.

بدین منظور، تحقیقات گسترده ای برای استفاده از الکل های دیگر در DAFCS انجام شده است. الکل هایی با وزن مولکولی بالاتر به دلیل حلالیت بالا در آب، سمیت کمتر، نقطه جوش بالاتر و دانسیته انرژی بالاتر مورد توجه قرار گرفته اند. الکل هایی مانند اتانول، پروپانول، اتیلن گلیکول و گلیسرول به دلیل داشتن چنین مزایایی؛ بیشترین توجه را به خود جلب کرده اند. [۱۲]

الکل ها به دو صورت می توانند در پیل های سوختی مورد استفاده قرار بگیرند. اگر از الکل ها برای تولید هیدروژن مورد استفاده در پیل های سوختی استفاده شود، چنین پیل سوختی را پیل سوختی الکلی غیر مستقیم می نامند و اگر از الکل ها به طور مستقیم به عنوان سوخت در پیل های سوختی استفاده شود، پیل سوختی را الکلی مستقیم می نامند.

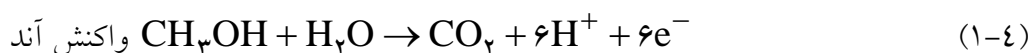
برای بهبود عملکرد پیل سوختی و کمک به سلامت محیط زیست، سوخت مورد استفاده در پیل های سوختی الکلی باید دارای شرایطی باشد: اولاً دارای ولتاژ سل بالایی باشد، ثانیاً موجب کاهش انتشار  $CO_2$  و دیگر آلودگی ها شود. [۱۳]

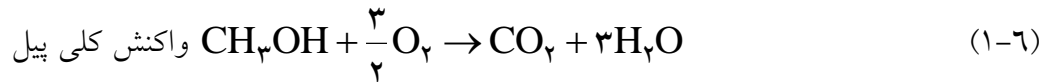
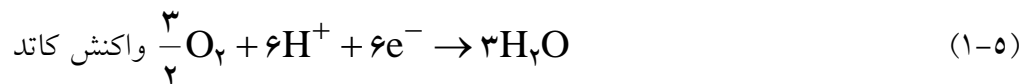
هیدروژن اولین سوخت مورد استفاده در پیل‌های سوختی است، ولی به دلیل مشکلاتی که دارد تلاش‌های زیادی برای استفاده از سوخت‌های جایگزین انجام شده است. سوخت‌های الکلی، سوخت‌هایی هستند که به عنوان جایگزین هیدروژن توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند.

استفاده از الکل‌ها در پیل‌های سوختی الکلی مستقیم، دو مزیت را به همراه خواهد داشت. اولاً اینکه این سوخت‌ها مایع هستند و مشکلات مربوط به ذخیره‌سازی را به حداقل می‌رسانند، ثانیاً این سوخت‌ها بیشتر از آب می‌توانند از زیست‌توده‌ها تولید شوند، بدین معنی که احتراق آن‌ها تأثیر زیادی در افزایش  $\text{CO}_2$  اتمسفر نخواهد داشت. [۱۴]

#### ۱-۱۰- پیل سوختی متانولی مستقیم

پیل سوختی متانولی مستقیم، یک فن آوری جدید است که در آینده نزدیک در تلفن‌های همراه و لپ‌تاپ‌ها به تولید انبوه خواهد رسید. در اوایل دهه ۹۰، پیل سوختی متانولی به دلیل مشکلاتی از قبیل کارایی کم و دانسیته توان پایین برای استفاده به عنوان منبع انرژی مناسب نبود. اما بهبود در کاتالیست‌ها و دیگر پیشرفت‌های ایجاد شده در طی سال‌های اخیر، دانسیته توان را ۲۰ برابر افزایش داده و بازده آن را به ۴۰٪ رسانده است. پیل سوختی متانولی در محدوده دمای ۵۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، مورد آزمایش قرار گرفته است. این دمای کم برای عملکرد و عدم نیاز به مبدل سوخت، این پیل سوختی را نمونه مناسبی برای استفاده در سامانه‌های کوچک و متوسط مثل تلفن‌های همراه کرده است. واکنش‌های انجام شده در این پیل، به صورت زیر است:

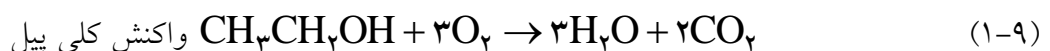
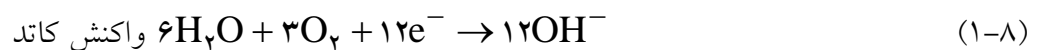
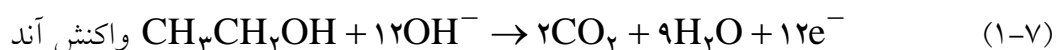




پیل‌های سوختی متانولی می‌توانند ۱۰ برابر باتری‌ها، انرژی الکتریکی در اختیار ما قرار دهند و نیاز به شارژ مجدد نخواهد داشت. دمای پایین این پیل‌ها سبب می‌شود تا در فرآیند اکسایش متانول به یون هیدروژن و دی‌اکسید کربن، نیاز به مقادیر بیشتری از کاتالیست برای فعالیت بهتر آن داشته باشد و همین موضوع موجب گران‌تر شدن این پیل‌ها می‌گردد. [۱۵]

### ۱-۱۱- پیل سوختی اتانولی مستقیم

پیل سوختی اتانولی مستقیم<sup>۱</sup> (DEFC) زیر مجموعه‌ای از پیل‌های سوختی تبادل پروتون می‌باشد که سوخت اتانول به‌سازي شده مستقیماً به پیل سوختی خورنده می‌شود. در این پیل‌ها، پلیمر به عنوان غشاء عمل نموده و بار الکتریکی توسط یون هیدروژن (پروتون) حمل می‌شود [۱]. واکنش‌های انجام شده در این پیل به صورت زیر است:



<sup>1</sup> Direct ethanol fuel cell

## ۱-۱۲- پیل سوختی الکلی های ایزومری

امروزه مطالعات بیشتر به روی الکلی های ایزومری مانند ۲- بوتانول و ۲- پروپانول به عنوان منبع سوخت در پیل ها می باشد . متانول و اتانول بیشترین الکلی های مورد استفاده در پیل های سوختی الکلی می باشند . اما این الکلی ها باعث ایجاد سمیت در پیل ها می شوند . به همین دلیل امروزه بیشتر از ۲- پروپانول و ۲- بوتانول به دلیل پایین بودن پتانسیل مازاد و عدم ایجاد سمیت استفاده می کنند . این پیل های سوختی عملکرد بهتری را از خود نشان می دهد.

الکلی های ایزومری دارای مزایایی نسبت به الکلی های غیرایزومری می باشند . این الکلی ها از مسمومیت کمتری برخوردارند به دلیل ساختاری که دارند به خوبی اکسید می شوند ، عملکرد بالایی دارند ، اثر میان عبور کمتری دارند و پتانسیل مازاد کمتری نیز دارند. [۱۶]

## ۱-۱۳- ۲- پروپانول و ۲- بوتانول به عنوان سوخت

۲- پروپانول یا الکلی ایزوپروپیل با فرمول مولکولی  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  مایعی بی رنگ، قابل اشتعال با بوی تند است. این الکلی، کوچک ترین الکلی نوع دوم است و ایزومر ساختاری ۱- پروپانول است. ۲- پروپانول در آب، اتانول، اتر و کلروفرم امتزاج پذیر است. و نیز اتیل سلولز، پلی وینیل بویترال، بسیاری از روغن ها، قلیاها و روغن های طبیعی را حل می کند [۱۷].

در سال ۱۹۲۵ فردی به نام استاندارد ایل<sup>۱</sup>، ۲-پروپانول (ایزوپروپیل الکل) را از طریق هیدراته کردن پروپین<sup>۲</sup> تولید کرد. کاربرد عمده ۲-پروپانول در آن زمان، اکسایش الکل به استون بود که اولین استفاده اصلی از آن در جنگ جهانی اول برای آماده سازی محرک‌های بی دود بود [۱۸].

۲-پروپانول به دلیل سمیت کمتر و عدم عبور از غشاء پیل سوختی، می تواند به عنوان سوخت استفاده شود. اگر از ۲-پروپانول به طور مستقیم در آند پیل سوختی استفاده شود، پیل سوختی ۲-پروپانول مستقیم گفته می‌شود.

۲-بوتانول یک الکل ایزومری ۴ کربنی با فرمول  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$  می‌باشد. این ایزومر یکی از پنج ایزومر مربوط به بوتانول است. ۲-بوتانول و ایزو بوتانول از نظر ساختاری و خواص شباهت های زیادی دارند. این الکل های ایزومری به عنوان حلال در سنتز شیمیایی و به عنوان سوخت در پیل های سوختی کاربرد فراوانی دارند. همانند ۲-پروپانول سمیت پائینی دارد. ۲-بوتانول به دلیل داشتن ۴ کربن، یک منبع تغذیه تجدید پذیر به شمار می آید و این یک مزیت نسبت به الکل هایی با کربن کمتری باشد. [۱۹]

## ۱۴-۱- الکترو کاتالیستهای بر پایه پالادیم و طلا

فلزات نجیب Pd, Re, Rh, Pt, Au, Ag می توانند نقش الکتروکاتالیست را در واکنش های اکسایشی-کاهشی در پیل های سوختی را داشته باشند.

در این میان نانو ساختارهای طلا (Au) و پالادیوم (Pd) به عنوان یک الکترو کاتالیست مناسب در واکنش احیای اکسیژن (ORR) امروزه کاربرد زیادی دارند. به دلیل پایین بودن سرعت این واکنش در پیل های سوختی

<sup>1</sup> Standard Oil

<sup>2</sup> Propene

حاوی غشای تبادل پروتون و دوام کم غشاء این نانو ذرات فلزی به عنوان الکتروکاتالیست امروزه استفاده می‌شوند.

با استفاده از طلا و پالادیوم در شبکه آندی چه در حضور و یا عدم حضور پلاتین و با استفاده از نقره در کاتد می‌توان فعالیت کاتالیزوری را به طور قابل توجهی افزایش داد که موجب تجارتي شدن پیل سوختی الکلی شده است. در پیل‌های سوختی الکلی قلیایی انتقال گروه‌های هیدروکسیل از کاتد به آند مانع پدیده میان عبور می‌شود. تاکنون از پلاتین به عنوان الکتروکاتالیست در اکسایش الکل‌ها استفاده می‌شود، اما چون پلاتین به راحتی در حین واکنش آندی مسموم می‌شود، امروزه بیشتر از طلا و پالادیوم به عنوان الکتروکاتالیست استفاده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که پالادیوم یک الکتروکاتالیست مناسب در الکترواکسیداسیون گلیسرول می‌باشد. که این عمل با اصلاح سطح الکتروکاتالیست CCE با نانو ذرات پالادیوم و طلا صورت می‌گیرد. [۲۰]

نانوذرات طلا به دلیل داشتن مساحت سطح بالا با ایجاد یک شبکه سه بعدی گسترده برای تبادل الکترون می‌تواند عملکرد کاتالیستی مناسبی از خود نشان دهد. همچنین از طلا به عنوان الکتروکاتالیست در پیل‌های سوختی قلیایی و الکلی استفاده می‌شود.

### ۱۵-۱- تاثیر اکسیدها و هیدرو اکسیدهای فلزی بر روی الکتروکاتالیست‌ها

از آنجا که واکنش اکسایش - کاهش اکسیژن اهمیت زیادی دارد و نقش کلیدی در الکترولیز آب دارد از روش دیگری نیز برای کاتالیز این واکنش استفاده می‌کنند. که این روش استفاده از اکسیدهای فلزی می‌باشد. از میان این فلزات، می‌توان منگنز (Mn) و کبالت (Co) و نیکل (Ni) و تنگستن (W) که برای کاتالیز واکنش اکسایشی و کاهش اکسیژن به کار می‌روند را می‌توان نام برد.

علاوه بر این در پیل‌های سوختی قلیایی و الکلی می‌توان با اصلاح سطح الکترود CCE و GC بوسیله نانو ذرات  $\text{MnO}_x$  و  $\text{CoO}_x$  در کنار الکتروکاتالیست‌ها مانند Au و Pd واکنش اکسایش و کاهش الکل‌ها را کاتالیز کرده و سینتیک واکنش را بهبود بخشید. [۲۱]

اکسیدهای (Co) کوبالت با نانو ساختارهای مختلف (ذره ای، دانه ی برفی و قفسه ای) که به روش‌های مختلف سنتز می‌شوند به عنوان کاتالیزور در پیل‌های سوختی مختلف الکلی و قلیایی به کار می‌روند.

واکنش اکسایش - کاهش اکسیژن می‌توان گفت مهمترین واکنش در پیل‌ها می‌باشد. که در الکترولیز آب واکنش آندی می‌باشد. لایه اکسید فلزاتی مانند کبالت و منگنز که همراه الکتروکاتالیست استفاده می‌شود به طور مستقیم بر روی مکانیسم واکنش تاثیر می‌گذارد. اکسید فلز بسیار پایدارتر از خود آن می‌باشد و فقط نقش کاتالیزور را دارد و تغییری نمی‌کند ولی تاثیری که بر مورفولوژی نانو ذرات Au و Pd می‌گذارد، عملکرد کاتالیزوری را افزایش می‌دهد.

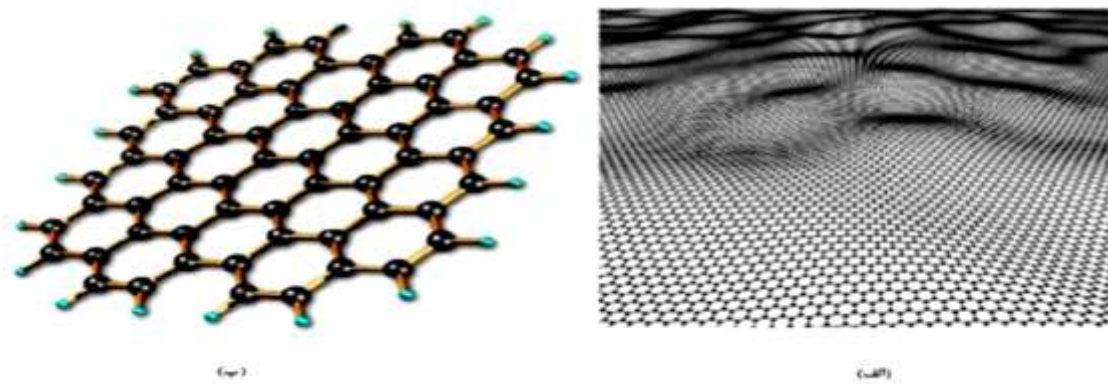
## ۱۶-۱- گرافن و مشتقات گرافنی

در پیل‌های سوختی الکلی، از بسترهای مختلفی برای اصلاح سطح الکترود و نیز ترسیب و تثبیت نانو ساختارهای اکسیدی استفاده شده است. یکی از بسترهای مورد علاقه و مطالعه محققان، بسترهای کربنی بر پایه گرافن و مشتقات گرافنی مانند گرافن اکسید و نقاط کوانتومی گرافنی می‌باشد. [۲۲]

این ماده دو بعدی، یک نانو کربن جدید شامل لایه‌هایی از اتم‌های کربن مرتب شده با هیبرید  $sp^2$  در حلقه‌های ۶ تایی است. گرافن، به طور مشخص با نانو لوله‌های کربن و فولرن‌ها متفاوت است و خواص منحصر به فردی را نشان می‌دهد که جمعه علمی را مجذوب خود کرده است. گرافن رسانایی الکتریکی، رسانایی گرمایی و استحکام مکانیکی بسیار زیادی نشان می‌دهد. این خواص استثنایی، گرافن را به عنوان یک

انتخاب عالی برای پرکننده‌های فاز دوم در کامپوزیت‌ها برای بالا بردن خواص الکتریکی و گرمایی و مکانیکی ماتریس مواد برجسته می‌سازد [۲۳].

گرافن بوسیله طیف‌سنجی‌های مختلف و روش‌های فیزیکی دیگر شامل میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> و طیف‌سنجی رامان<sup>۲</sup> مشخص شده است.



شکل (۱-۳): (الف) تصویر گرافن واقعی (ب) تصویر گرافن ایده آل

گرافن تک لایه، ساختار زیر بنایی برای ساختارهای کربنی می‌باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. برهم کنش بین این صفحات، از نوع واندروالسی با فاصله بین صفحه‌ای ۰/۳۳۵ نانومتر می‌باشد. اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانولوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود، فولرن شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد [۲۴].

<sup>1</sup> X-ray diffraction

<sup>2</sup> Raman spectroscopy

## ۱۷-۱- تاریخچه گرافن

گرافن شکل کاملاً دو بعدی از کربن است که قبل از کشف آن در سال ۲۰۰۴ که دکتر کاسیتا نووسسلار<sup>۱</sup> و پروفیسور آندره جیم<sup>۲</sup> در دانشگاه منچستر صورت گرفت، تصور می شد که به طور تجربی وجود ندارد. اگرچه گرافن اولین بار در سال ۲۰۰۴ کشف شد، اما اولین کسی که توده گرافن را ساخته بود به عصر حجر بر می گردد، زمانی که اولین نقاشی های غار با قطعه چارکول نوشته شده بود.

والاس<sup>۳</sup> اولین کسی بود که در سال ۱۹۷۴، اولین مقاله در مورد گرافن را ارائه داد. او ساختار پیوندی گرافن را محاسبه کرد و نشان داد که گرافن، رفتار نیمه فلزی غیر عادی دارد. سال ها پس از آن، گرافن توجه زیادی را به عنوان یک نظریه قالب ساختمانی برای بیشتر ساختارهای ترکیب کربن جلب کرد [۲۵].

## ۱۸-۱- روش های تولید گرافن

امروزه روش های بسیار متنوعی برای ساخت گرافن به کار برده می شود که از متداول ترین آن ها می توان به روش های پوسته پوسته کردن میکرو مکانیکی، روش رشد همبافته، رسوب بخار شیمیایی (CVD) و روش های شیمیایی اشاره کرد. روش های دیگری، همانند شکافتن نانو لوله های کربنی برای تولید نانو نوارهای گرافن و ساخت با امواج ماکروویو نیز اخیراً به کار برده شده اند [۲۶ و ۲۷ و ۲۸]

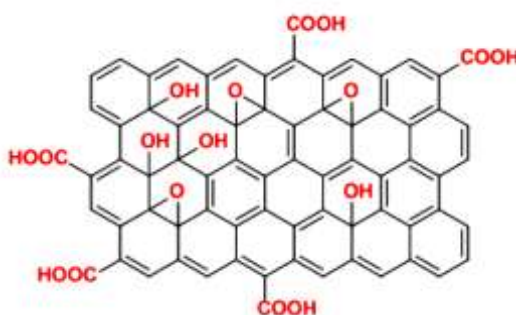
<sup>1</sup> Dr. kasty novoselov

<sup>2</sup> Prof. Andre Geim

<sup>3</sup> P.R. Wallance

## ۱۹-۱- گرافن اکسید

گرافن اکسید، یک ماده تک لایه ای متشکل از کریستال های اکسایشی گرافنی است که با هزینه کم در دسترس است. این ماده، دارای قابلیت پخش شدن در آب و قابلیت واکنش آسان است. نمایی از گرافن اکسید، در شکل (۱-۴) آورده شده است.



شکل (۱-۴): نمایی از گرافن اکسید

## ۲۰-۱- تولید گرافن اکسید

گرافن اکسید، فرم اکسید شده گرافن است که توسط کریستال های گرافیتی اکسایش یافته و ترکیبی از سولفوریک اسید، سدیم نیترات و پتاسیم پرمنگنات تولید شده (روش هامر) است. رایج ترین روش برای تولید گرافن و اکسید گرافن، استفاده از روش لایه برداری مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی از گرافیت است که اولین بار به وسیله هامر و همکاران، با استفاده از اسیدهای قوی و اکسید کننده ها صورت گرفته است.

مارکانو<sup>۱</sup> و همکاران، مطالعه خود در زمینه تفاوت بین روش هامر، روش اصلاح شده هامر و روش بهبود یافته هامر بدون سدیم نیترات را به اتمام رساندند. همان طور که مشخص است، اکسایش با استفاده از سدیم نیترات، گازهای سمی منتشر خواهد کرد. بنابراین، آن ها روش بهبود یافته هامر با استفاده از سدیم نیترات را

<sup>۱</sup> Marcano

با سولفوریک اسید، فسفریک اسید و مقدار دو برابر پتاسیم پرمنگنات جایگزین کردند. علاوه بر این، روش بهبود یافته آن‌ها مزایای دیگری از جمله: ماده کربنی آبدوست تر، رسانایی معادل و گازهای غیر سمی و تولید گرافن اکسید در مقادیر بالاتر را ارائه داده است [۲۹ و ۳۰ و ۳۱].

#### ۲۱-۱- الکترو شیمی تجزیه ای

در سال‌های اخیر، الکترو شیمی تجزیه ای از یک سو به خاطر ماهیت تلفیق پذیری آن با سایر رشته‌های علوم و فناوری و از سوی دیگر به خاطر ویژگی‌های کاربردی مبتنی بر آن نظیر دقت، حساسیت بالا، سهولت اجرا، برگزیدگی، سرعت عمل و کم هزینه بودن آندر مقایسه با سایر روش‌ها، رشد چشمگیری داشته است [۳۲].

#### ۲۲-۱- روش ترسیب شیمیایی

روش‌های شیمیایی (رسوب‌گیری از فلز مایع) در مقایسه با روش‌های فیزیکی (معمولاً روش‌های سنتز از فاز گازی)، اساساً به امکانات ساده تر و ارزان تری نیازمندند که یک مزیت عمده در مقیاس تحقیقات آزمایشگاهی و هم چنین تولیدات صنعتی محسوب می‌شود. این واکنش‌ها، به صورت کلی فرآیندهای سنتزی هم رسوبی (Coprecipitation) نامیده می‌شوند. این فرآیندها، مواردی هم چون واکنش‌های رسوبی، اکسایش-کاهش<sup>۳</sup> و فرآیندهایی هم چون آبکافت؛ گرماکافت؛ بسپارش<sup>۶</sup> و تراکم<sup>۷</sup> را شامل می‌شوند [۳۳].

1Precipitation  
2Precipitation  
3Redox  
4Hydrolysis  
5Thermolysis  
6polymerization  
7Condensation

### ۲۳-۱- روش ترسیب الکترو شیمیایی

تحقیق در مورد فرآیندهای ترسیب الکترو شیمیایی، مسیرهای مختلفی را برای سنتز اکسیدهای فلزی، آلیاژها و مواد نانو ساختار فراهم کرده است. در واقع، روش سنتزی است که در آن فیلم فلز جامر از طریق محلول یون‌ها بر روی سطح رسانای الکتریکی (یک الکتروود) ترسیب شده است [۳۴].

این روش، نسبت به روش‌های ترسیب شیمیایی و روش‌های فیزیکی دارای مزایای فراوانی می‌باشد که از آن جمله می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد:

- خلوص بالای ذرات تشکیل شده
- اندازه کوچک ذرات نسبت به سایر روش‌ها
- زمان مورد نیاز کمتر برای تشکیل ذرات

### ۲۴-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی

مفهوم الکترودهای اصلاح شده شیمیایی (CMES) در اوایل دهه ۱۹۷۰ پا به عرصه وجود نهاد و جایگاه ویژه‌ای در الکترو شیمی مدرن، برای خود باز کرده است [۳۵ و ۳۶ و ۳۷]. رفتار این الکترودها، با قرار دادن یک معرف بر روی سطح با هدف استفاده از رفتار آن معرف در سطح اصلاح شده مطالعه می‌شوند. بنابراین چنین تعویض عمده سطوح الکترودی، می‌تواند بسیاری از مشکلات الکترو شیمی تجزیه‌ای را از بین ببرد و پایه‌ای را برای کاربردهای جدید تجزیه‌ای و سایر زمینه‌های مختلف فراهم سازد. این گونه عامل دار کردن سطوح الکترودها با معرف‌های مولکولی، دارای کاربردهای دیگری است که شامل تبدیل انرژی، سنتزهای الکترو شیمیایی و ابزارهای میکرو الکترونیک می‌باشد [۳۸ و ۳۹ و ۴۰].

هدف از اصلاح الکتروود، افزایش گزینش پذیری، افزایش حساسیت، افزایش تکرار پذیری، اندازه گیری هم زمان دو یا چند ترکیب در حضور یکدیگر، کاهش آلودگی سطح الکتروود و کم کردن پتانسیل مازاد یعنی کم کردن انرژی حین انتقال الکترون بین گونه انتقال دهنده و گونه الکترون گیرنده است [۴۱].

## ۲۵-۱- سطح الکتروود و معرف های اصلاح کننده

با مروری بر الکترو شیمی دریافته شد که تا سال ۱۹۶۰، الکتروودهای قابل دسترس برای شیمی دانان به مواردی مانند (Hg,Ag,Cu,Au,Pt) و کربن محدود می شد. امروزه با به کارگیری انواع مختلف معرف های اصلاح کننده، تعداد الکتروودهای به کار رفته برای مطالعات سینتیکی و اندازه گیری های کمی به صورت وسیعی افزایش یافته است. متخصصین الکترو شیمی دریافته اند که با قرار دادن اصلاح گرهای شیمیایی در سطح الکتروود، الکتروود می تواند خواص معرف های وصل شده را به خود بگیرد و برای مقاصد خاصی به کار رود.

## ۲۶-۱- معرف های اصلاح کننده

از ترکیبات شیمی آلی و معدنی، می توان جهت اصلاح الکتروود ها استفاده کرد که عبارت اند از:

الف) معرف های اصلاح کننده آلی: این معرف ها عمدتاً به دو بخش تقسیم می شوند، یا به صورت تک لایه از ترکیبات آلی می باشند و یا به صورت چند لایه از مواد پلیمری تشکیل شده اند. پلیمرهای رسانای یونی، پلیمرهای رسانای الکترونی، فیلم های تک لایه از ترکیبات آلی الکترو فعال مانند فنازین ها، فنوتیازین ها و ... از جمله معرف های آلی هستند [۴۲].

ب) معرف های اصلاح کننده معدنی: اکسیدهای فلزی [۴۳]، فتالو سیانین های فلزی [۴۴]، ذرات عناصر فلزات واسطه [۴۵]، پروفیرین های فلزی [۴۶] و ...

## ۲۷-۱- الکترودهای کربنی

از میان الکترودهایی که به عنوان بستر به کار برده شده اند، الکترودهای کربنی به علت مزایایی که در زیر آورده شده؛ بیشترین سهم را به خود اختصاص داده‌اند [۴۷].

- کربن در انواع مختلف با درجه خلوص بالا یافت می شود.
  - الکترودهای کربنی در محدوده وسیعی از پتانسیل‌ها به کار برده می شوند.
  - جریان زمینه این الکترودها نسبت به سایر الکترودها، کمتر است.
  - کنترل فعالیت سطحی این الکترودها به روش‌های گوناگون، امکان پذیر است.
- انواع الکترودهای کربنی شامل الیاف کربنی، گرافیت فشرده، الماس‌های هادی، خمیر کربن، کربن شیشه‌ای و کربن سرامیک است که در این پژوهش از الکترودهای کربن سرامیک و کربن شیشه‌ای استفاده شده است.

## ۲۸-۱- الکترودهای کربن سرامیک

با در نظر گرفتن خصوصیات ویژه از جمله پنجره پتانسیل بالا در حد فاصل واکنش‌های تجزیه آب، جریان زمینه کم و تقریباً ثابت در محدوده وسیعی از پنجره پتانسیل، سینتیک انتقال الکترون سریع، پاسخ پایدار و تکرار پذیر پس از مدت طولانی شناور بودن در الکترولیت [۴۸]، الکترودهای کربن سرامیک به عنوان بستر برای تهیه الکترو شیمیایی نانو ذرات پالادیم، سریم، نیکل و روتنیم استفاده شد. تخلخل موجود در این الکترودها، سطح مؤثر پالادیم ترسیب شده را افزایش داده و قیمت پایین آن، هزینه‌های پیل سوختی را کاهش می دهد.

## ۲۹-۱- الکترودهای کربن-سرامیک اصلاح شده با نانو ساختارهای اکسیدی و فلز واسطه طلا

الکترودهای اصلاح شده با اکسیدهای فلزی، برای اکسایش و اندازه‌گیری ترکیبات آلی و بیولوژیکی به کار می‌رود. فرم اکسیدی فلزات واسطه از قبیل  $Ce, Pt, Ru, Cu, Ni, Co, Fe, Mn$  و ... برای اصلاح الکترودهای متداول استفاده شده است. در این پروژه، از میان اکسیدهای فلزی؛ اکسیدهای نظیر اکسید منگنز، اکسید کبالت بر روی الکتروکربن-سرامیک اصلاح شده با بستر گرافن-اکسید- به روش الکتروشیمیایی ترسیب شده‌اند.

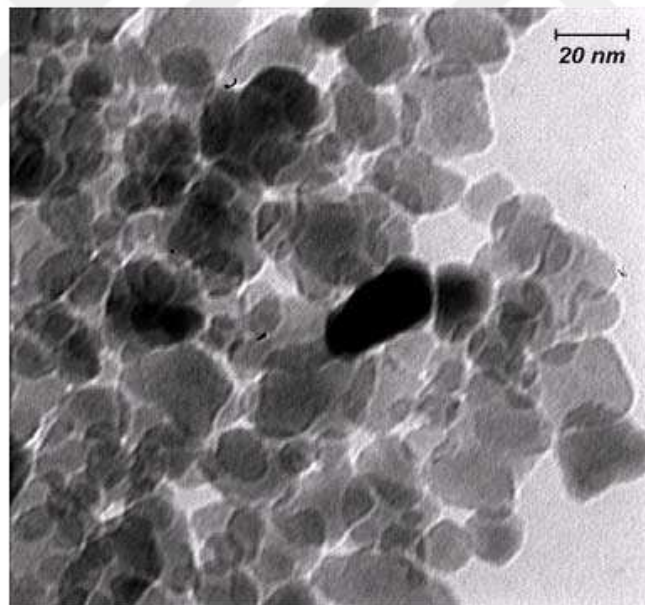
## ۳۰-۱- نانو ساختار اکسید منگنز

در سالهای اخیر، اکسیدهای فلزات واسطه بخصوص اکسیدهای منگنز، به علت خواص منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای بالقوه‌ای که در کاتالیستها، تبادل یونی، جذب مولکولی و زیست‌حسگرها دارند، به شدت مورد علاقه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. با لیتیم دار کردن اکسیدهای منگنز می‌توان به عنوان مواد آند در نسل جدید باتریهای یونی-لیتیومی به منظور کاربردهای ذخیره سازی انرژی با کارایی بالا بهره‌مند شد. دوست-دار محیط زیست بودن و ارزانی مواد اولیه ی اکسیدهای منگنز اهمیت خاصی به مطالعه آنها بخشیده است.

تاکنون شش اکسید منگنز شناخته شده است که از میان آنها می‌توان  $MnO_2, Mn_3O_4, Mn_2O_3$  اشاره کرد. منگنز (II, III) اکسید با فرمول شیمیایی  $Mn_3O_4$  دارای دو حالت اکسایش ۲+ و ۳+ است که در طبیعت بعنوان مواد معدنی هاسمنیت شناخته می‌شود. منگنز (III) اکسید که با فرمول شیمیایی  $Mn_2O_3$  نمایش داده می‌شود، دارای ساختار کریستالی مکعبی (Cubic) و نام معدنی بیکسبایت می‌باشد. منگنز (IV) اکسید با فرمول شیمیایی  $MnO_2$  جامدی سیاه رنگ است که با نام معدنی پیرولوویت شناخته می‌شود. برای تهیه نانو ساختارهای منگنز

اکسید روشهای سل - ژل، هم رسوبی، هیدروترمال و ... گزارش شده‌اند. [۵۰ و ۴۹]

نانوذرات اکسید فلزی رسانا خواص نوری و مغناطیسی و الکتریکی بیشتری را در مقایسه با فرم توده‌ای از خود نشان می‌دهد. در سالهای اخیر اکسیدهای منگنز با توجه به خواص الکتریکی و مغناطیسی خود کاربردهای قابل توجهی را در زمینه های علمی و تکنولوژی به دست آورده اند. اکسیدهای منگنز به چهار حالت  $MnO$ ،  $Mn_2O$ ،  $Mn_2O_3$ ،  $Mn_3O_4$ ، با توجه به وجود چهار شکل اکسیداسیون متبلور می‌شوند.  $Mn_3O_4$  به عنوان یک اکسید کاربردی مهم دارای خواص مغناطیسی، تبادل یون، الکتروشیمیایی کاتالیستی است. تعدادی از روشهای سنتز و کنترل ساختاری برای تهیه نانوساختارهای  $Mn_3O_4$  به عنوان مثال هم رسوبی، تجزیه گرمایی، فرآیند قالب سازی و سل ژل می‌توان نام برد. [۵۱]



شکل (۱-۵): تصویر TEM از نانوذرات  $Mn_3O_4$

### ۳۱-۱- نانو ساختار اکسید کبالت

در سال های اخیر ، نانو مواد مغناطیسی به دلیل کاربرد آن ها در فن آوری ضبط مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته است . از جمله این مواد اکسید کبالت است . از اکسید کبالت در باتری های شارژ پذیر ، حس

گره‌های گازی، کاتالیزور و مواد مغناطیسی استفاده می‌شود. اکسید کبالت دو نوع ساختاری ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) پایدار دارد. گاف انرژی  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ،  $1/1 - 4/8 \text{ eV}$  است و گاف انرژی  $\text{CoO}$ ،  $2/2 - 2/4 \text{ eV}$  است.

خواص نانو ذرات اکسید کبالت به اندازه آن‌ها بستگی دارد. بسیاری از خواص اپتیکی و ساختاری مواد با تغییر اندازه آن‌ها تغییر می‌کند. محلول‌های کلئیدی هنگامی که مدت زمانی باقی بمانند ذرات کوچکتر حذف شده و ذرات باقیمانده بزرگتر می‌شوند. برای کنترل اندازه ذرات می‌توان با استفاده از ترکیبات شیمیایی مانند سورفکتانت‌ها، ترکیبات آلی و پلیمرها بین نانو ذرات دافعه فضایی ایجاد کرد و مانع از کلوخه شدن آنها شد.

اکسید کبالت یکی از مهمترین اکسیدهای فلزی واسطه می‌باشد که در زمینه‌های مختلفی نظیر: حسگرهای گازی، مواد مغناطیسی، وسایل الکترونیک، سامانه‌های الکتروشیمیایی، سلولهای خورشیدی و کاتالیستها کاربرد دارد. قابلیت‌های اکسید کبالت در هریک از موارد فوق تا حد قابل ملاحظه‌ای به اندازه نانوذرات بستگی دارد. علاوه بر انواع روش‌های فیزیکی، تاکنون روش‌های شیمیایی زیادی برای تولید نانو ذرات اکسید کبالت به کار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش سل - ژل، روش اکسایش کاهش، روش اکسایش ژل هیدروترمال و روش تجزیه نمک‌های کبالت اشاره کرد.

### ۳۲-۱- روش سل-ژل

سل - ژل از جمله روشهای فراوری نانوذرات در مایعات با روشهای شیمیایی می‌باشد. در واقع سل - ژل را می‌توان متداول‌ترین روش تولید نانوذرات در فلز مایع دانست. دلیل این موضوع به سهولت روش، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و تنوع محصولات تولیدی برمی‌گردد. به طور کلی، سل عبارت است از مخلوط کلئیدی که ذرات جامد به صورت معلق در مایع قرار گرفته اند. کلئید مخلوط معلق است که در آن فاز توزیع شده بسیار

کوچک ( ۱ تا ۱۰۰ نانومتر ) است . در این شرایط، نیروهای موجود بین ذرات از نوع نیروهای کوتاه برد مانند نیروهای جاذبه واندروالس و بارهای الکتریکی سطحی هستند. وجود این نیروهای ضعیف منجر به ایجاد حرکت براونی و تصادفی ذرات در محلول می‌شود. ژل ساختار پیوسته‌ای از مولکول‌های آلی فلزی است که حالت الاستیک دارد. معمولاً ژل محصول واکنش هیدرولیز و تراکم سل است. در نهایت با خشک کردن و باز پخت ژل می‌توان نانو مواد مطلوب را سنتز نمود.

فرآیند سل-ژل در حضور پودر گرافیت، برای ساخت الکترودهای کربن-سرامیک استفاده شده است. این تکنولوژی در طراحی و کاربرد سنسورهای الکترو شیمیایی و الکترو آنالیز به دلیل سادگی، پایداری، صلبیت فیزیکی، شفافیت، تخلخل، نفوذپذیری مغناطیسی، فراریت و قابلیت انعطاف در فرآیند تهیه؛ استفاده شده است. مراحل کلی، برای تولید سل سیلیکا به این صورت است که یک آلوکوسی با یک حلال آلی و یک کاتالیزور مانند اسید کلریدریک یا پتاس ترکیب می‌شود. سل حاصله با ذرات گرافیتی مخلوط می‌شود که بعد از ژل شدن، شبکه سرامیکی ایجاد می‌شود. با تغییر گروه‌های جانبی یا با افزایش پیش ماده ثانویه، خصوصیات سرامیک‌ها برای کاربردهای ویژه عوض می‌شود. در تهیه الکترودهای کربن-سرامیک، از پیش ماده متیل تری متوکسی سیلان استفاده شده است.

### ۳۳-۱- نانوذرات طلا

نانوذرات طلا در حالت توده‌ای یک فلز زرد رنگ، نرم، خنثی با ساختار مکعب مراکز وجوه پر و دمای ذوب ۱۰۶۸ درجه سانتی گراد و رسانای خوب جریان برق است ولی هیچ کدام از این خواص در مقیاس نانو وجود ندارد. رنگ زرد طلا به دلیل بازتاب نور رنگ آبی درانتهای طیف است. خنثی بودن طلا و مقاومت آن

در مقابل اکسیداسیون سطحی یکی از خصوصیات مهم این ماده است. زمانی که فلز طلا در ابعاد نانو تولید می‌شود، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن دستخوش تغییرات بسیاری قرار می‌گیرد. نانوذرات طلا از دسته نانوذراتی هستند که بیشینه‌ای طولانی در استفاده از آنها وجود دارد از شیشه گران قرون وسطی گرفته تا پژوهشگران پیشرفته‌ترین مرکز علمی امروز دنیا، همگی به این ویژگی ذره علاقه ویژه داشته و دارند. فارادی را اولین فردی می‌توان دانست که نانوذرات طلا (که به شکل امروزی تولید شده است) را در حالت محلول تهیه کرده است. اما امروزه نانوذرات طلا با روش‌های مختلف در هر دو حالت محلول‌های آبی و محلول‌های غیر قطبی آلی تهیه می‌شوند. تغییر و تنظیم خواص الکتریکی، الکتروشیمیایی، نوری و مغناطیسی، کاندیدای مناسبی برای جایگزینی با دیگر مولکول‌های رنگی رایج به عنوان نشانگر در تشخیص مولکولی می‌باشد. اگر ذرات طلا به قطعات کوچکتر تقسیم شود به نقاطی می‌رسیم که اندازه ذرات از طول موج بازتاب کم تر می‌شود در این حالت برهمکنش بین طلا و نور بسیار مهم است و شامل نوسانات الکترونی است که این امر ناشی از رزونانس پلازما سطح است. براساس نظریه‌های برخی از پژوهشگران فلزهایی همچون طلا و نقره (دارای الکترون در لایه d) رزونانس‌هایی با عنوان پلازما در طیف فرابنفش - مرئی از خود نشان می‌دهند که این رزونانسها از برهمکنش امواج الکترومغناطیس و الکترون‌های گازی محبوس ایجاد می‌شود. این خاصیت رزونانسی نانوذرات را می‌توان به کمک طیف سنجی مشاهده کرد. این خاصیت تنها زمانی بروز می‌کند که ذره ها به یک اندازه معین در مقیاس نانو می‌رسند. با توجه به قطر لایه‌های مولکولی روی سطح فلز رزونانس‌های متفاوت و انعکاس‌های نوری متفاوتی ایجاد می‌شود و با تغییر اندازه و شکل نانو ذره ها، رزونانس پلاسمای سطح هم دچار تغییر و جابه‌جایی می‌شود و در نتیجه خواص ظاهری، رنگ و جذب این نانو ذرات تغییر می‌کند. همانطور که اشاره شد دمای ذوب طلا ۱۰۶۴ درجه سانتیگراد است اما این دما در مقیاس نانو ثابت نمی‌ماند و تغییر می‌کند به طوری که نانو ذرات طلا با قطر تقریبی کم تر از ۲۰ نانومتر در دماهای پایین به آهستگی

ذوب می‌شوند. نقطه ذوب در اندازه در دماهای پایین به آهستگی ذوب می‌شوند. نقطه ذوب در اندازه ۳-۴ نانومتر به شدت افت می‌کند. علت این پدیده این است که هرچه ذره‌ها کوچکتر می‌شوند درصد اتم‌های سطحی افزایش می‌یابد اتم‌های سطحی پیوند کوئوردیناسیون ضعیف تری نسبت به اتم‌های داخلی دارند و بنابراین با افزایش دما راحت‌تر به حالت سیال درمی‌آیند و در دماهای پایین‌تر این اتفاق می‌افتد. پدیده‌های خاص الکترونیکی نیز یکی از خواصی است که در حوزة نانو اتفاق می‌افتد. همه برای باورند که جریان برقرار می‌شود اما این ایده کلاسیک در مقیاس نانو صحیح نیست. در مقیاس نانو بعد فیزیکی اجسام از مقادیر کوانتومی شروع می‌شود. همان‌طور است که می‌دانید طلا یکی از عنصرهای مهم در صنایع الکترونیک است. علت این امر رسانایی الکتریکی بالای آن و مقاومت زیاد آن در برابر اکسایش است. سیمی که جنس آن از طلا نباشد در مقیاس نانو به خودی خود اکسید می‌شود. به همین دلیل برای لوازم الکترونیکی مولکولی از طلا استفاده می‌شود. طلا که رسانای خوب برق است در مقیاس نانو این ویژگی خود را از دست می‌دهد. ساختارهای طلا در مقیاس نانو بسته به شکلشان، به صورت نیمه هادی درمی‌آیند. بعلاوه در حال حاضر ثابت شده است که نانو ذرات طلا فعالیت خود را در دماهای پایین حفظ می‌کنند که از این مزیت به عنوان کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی و کنترل آلودگی استفاده شده است بر اساس این خصوصیات بی نظیر کاربردهای جدید فناوری با استفاده از طلا در حال گسترش است. این کاربردها شامل کشاورزی، مواد و تجهیزات الکترونیکی، کاربردهای نظامی، معالجه سرطان و تکنیک‌های داروهای زیستی، کاتالیستهای جدید برای کنترل آلودگی، پیل‌های سوختی و فرآیندهای شیمیایی می‌باشد.

یکی از کاربردهای جدید نانوذرات طلا، استفاده از آن‌ها به عنوان کاتالیزگر در فرآیند شیمیایی، کنترل آلودگی و پیل‌های سوختی است. هرچند تا به امروز بیشتر پژوهشگران، امکان استفاده از طلا را به عنوان یک کاتالیزگر سودمند نمی‌دانند. برای استفاده از طلا به عنوان کاتالیزگر نیاز به تهیه طلا با اندازه ذرات بسیار

کوچک (کمتر از ۵ نانومتر) روی یک ماده حامل اکسیدی است. استفاده از این نانو ذره ها منجر به یک سطح تماس بسیار بزرگ بین کاتالیزگر و فاز معین یا گاز می‌شود. البته بالا بودن سطح فعال تنها دلیل استفاده از نانو ذره ها به عنوان کاتالیزگر نیست. طلا معمولاً از نظر شیمیایی در دسته فلزهای نجیب طبقه بندی می‌شود، اما هاروتا اولین کسی بود که نشان داد، نانوذرات طلا کاتالیزگرهای بسیار فعالی هستند که در دماهای خیلی پایین می‌توانند موثر باشند و نشان داد کاتالیزگرهای نانوذرات طلا برای اکسایش کربن مونوکسید بسیار فعال هستند.

#### ۳۴-۱- اهداف پایان نامه

در این پروژه هدف بررسی تاثیر گونه های اکسیدی منگنز و کبالت بر رفتار الکتروکاتالیزی کاتالیست طلا در اکتر و اکسایش سوخت الکلی ۲- بوتانول با استفاده از الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده با GO می‌باشد. اهداف مورد تصور در راستای این پایان نامه می‌تواند در کاربردهای مرتبط با تولید انرژی پاک و بدون استفاده از سوخت‌های فسیلی مورد استفاده قرار گیرد و گامی موثر در رسیدن به توسعه پایدار باشد.



## فصل دوم

### بخش تجربی

## ۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده طبق جدول زیر می‌باشد و اکثر آنها از شرکت Merck آلمان تهیه شده است. از آب مقطر یک بار تقطیر شده برای تهیه محلولها و شست‌شوی الکترودها استفاده شده است که در آزمایشگاه تهیه می‌گردید. لازم به ذکر است که تمامی مواد مورد استفاده در این تحقیق بدون تخلیص اولیه و بلافاصله بعد از تهیه و خریداری مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۲-۲ لیست مواد مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی	کارخانه سازنده	موارد استفاده
گرافیت	C	Merck	سنتر گرافن اکساید
سدیم هیدروکسید	NaOH	Merck	بررسی رفتار الکتروکاتالیزی
سولفوریک اسید	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma	سنتر گرافن اکساید و تنظیم pH
منگنز کلراید	MnCl <sub>2</sub>	Merck	تهیه الکتروود
آمونیم پرکلرات	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	Sigma	تهیه الکتروود
کبالت نیترات ۶ آبه	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Sigma	تهیه الکتروود
کولورواژیک اسید	HAuCl <sub>3</sub>	Merck	تهیه الکتروود
۲-بوتانول	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Merck	بررسی رفتار الکتروکاتالیزی
پتاسیم کلراید	KCl	Merck	سنتر گرافن اکساید
متیل تری متوکسی سیلان	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> Si	Merck	تهیه الکتروود
سدیم نیترات	NaNO <sub>3</sub>	Merck	سنتر گرافن اکساید
هیدروژن پراکسید	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sigma	سنتر گرافن اکساید
پرمنگنات پتاسیم	KMNO <sub>4</sub>	Merck	سنتر گرافن اکساید
نیتریک اسید	HNO <sub>3</sub>	Merck	سنتر گرافن اکساید
پتاسیم هیدروکسید	KOH	Sigma	تنظیم pH
بافر فسفات	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	پیش تیمار
سدیم سولفات	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	بررسی رفتار الکتروکاتالیزی

تهیه بافر	Merck	$\text{KNO}_3$	پتاسیم نیترات
تهیه بافر	Sigma	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	دی سدیم فسفات
بررسی رفتار الکتروکاتالیزی	Sigma	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	پتاسیم هگزا سیانو فرات

## ۲-۲- الکترودها و دستگاه‌ها

از سیستم سه الکترودی برای تست‌های انجام شده استفاده شد. الکترودها کالومل اشباع به عنوان الکتروده مرجع، سیم پلاتین به عنوان الکتروده کمکی و الکتروده کربن سرامیک به عنوان الکتروده کار به کار رفت. دستگاه‌های استفاده شده شامل Autolab PGSTATB302N و Palmsens PS315F2445I می‌باشند. تمامی مراحل آزمایش در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) انجام شده‌اند.



شکل (۲-۱): تصویر Autolab



شکل (۲-۲): تصویر Palmsens

### ۲-۳- تهیه محلولها

تمامی محلولها در این تحقیق به روشهای ارایه شده در مقالات تهیه گردید و در ادامه بیان شده است:

#### ۲-۳-۱- تهیه محلول بافر فسفات

تحت یک روش معمول، مقدار  $2/03$  گرم  $KNO_3$  و  $1/77$  گرم  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  برای تهیه  $0/1$  مولار بافر فسفات، در  $100$  میلی لیتر آب به حجم رسانده شد. محلول مذکور در دیگر مراحل آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

#### ۲-۳-۲- تهیه محلول سود $0/5$ مولار

برای ساخت این محلول، مقدار  $0/5$  گرم  $NaOH$  برای تهیه محلول  $0/5$  مولار در آب حل شد و به حجم  $25$  میلی لیتر رسانیده شد. لازم به ذکر است که وزن مولکولی سدیم هیدروکسید  $40$  گرم می باشد و میزان نیم گرم نیز بر این اساس افزوده شد.

### ۲-۳-۳- تهیه محلول سولفوریک اسید

مقدار ۰/۶۸ میلی لیتر  $H_2SO_4$  برای تهیه محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در آب به حجم ۲۵ میلی لیتر

رسانیده شد.

### ۲-۳-۴- تهیه محلول منگنز کلراید و آمونیوم پرکلرات

بدین منظور، مقدار ۰/۰۰۸ گرم  $MnCl_2$  و ۰/۳ گرم  $NH_4ClO_4$  به ترتیب برای تهیه محلولهای ۰/۰۰۲ مولار

$MnCl_2$  و ۰/۱ مولار  $NH_4ClO_4$  در آب حل گردید و به حجم ۲۵ میلی لیتر رسید.



شکل (۲-۳): تصویر محلول منگنز کلراید و آمونیوم پرکلرات

### ۵-۳-۲- تهیه محلول کبالت نترات ۶ آبه

مقدار ۰/۱۴ گرم  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  در راستای تهیه محلول ۰/۰۲ مولار همین فلز در آب حل شد و به

حجم ۲۵ میلی لیتر رسید. pH با استفاده از  $H_2SO_4$  و KOH، روی ۷ تنظیم شد.



شکل (۲-۴): تصویر محلول کبالت نیترات ۶ آب

### ۶-۳-۲- تهیه محلول اسیدی طلا

مقدار ۰/۲ میلی لیتر از محلول  $Au^{3+}$  با چگالی ۱ گرم در میلی لیتر و ۰/۳۱ میلی لیتر  $H_2SO_4$  برای تهیه

محلول ۰/۱ مولار طلا در محیط اسیدی در آب به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد.



شکل (۲-۵): تصویر محلول اسیدی طلا



### ۷-۳-۲- تهیه محلول سود با غلظت ۰/۳ مولار

این محلول نیز با مقدار ۱/۲ گرم NaOH و انحلال آن در آب حل تهیه شد و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسید.

### ۲-۳-۸- تهیه محلول ۲-بوتانول در سود

مقدار ۰/۵ میلی لیتر از ۲-بوتانول با استفاده از سود ۰/۵ مولار به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد تا در

تحقیقات الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گیرد.

### ۲-۳-۹- تهیه محلول گرافن اکسید

محلول گرافن اکسید، از پراکنده سازی ۰/۲ گرم پودر گرافن اکسید در محلول پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار به

حجم ۲۰ میلی لیتر تهیه شد. عمل پخش کردن پودر گرافن اکسید در ۲۰ میلی لیتر از محلول پتاسیم کلرید ۰/۱

مولار، به مدت دو ساعت در حمام فراصوت انجام شد.

### ۴-۲- سنتز گرافن اکسید

در کار پژوهشی حاضر، روش اصلاح شده هامر برای تهیه گرافن اکسید از پودر گرافیت مورد استفاده قرار

گرفت. مقدار یک گرم از پودر گرافیت به مخلوطی از سولفوریک اسید غلیظ (۳۰ میلی لیتر) و فسفریک اسید

(۳۰ میلی لیتر) که در یک حمام آب یخ صفر درجه تحت همزن مغناطیسی قرار داشت، به آهستگی اضافه

شد. سپس یک گرم آمونیوم نیترات، به آهستگی و در مدت ۳۰ دقیقه به این مخلوط افزوده شد. در ادامه، در

حالی که همزن مغناطیسی در حال چرخش بود، شش گرم از پودر پرمنگنات پتاسیم به صورت خیلی آهسته و

به تدریج در مدت یک ساعت به این مخلوط اضافه شد، به صورتی که دمای مخلوط نباید از پنج درجه بالاتر

می‌رفت (مرحله حساس). بعد از اتمام افزایش مواد فوق، مخلوط به مدت دو ساعت دیگر تحت همزدن در

دمای زیر پنج درجه قرار گرفت که در این مرحله رنگ مخلوط، سیاه رنگ است. سپس با استفاده از یک هیتر برقی، دمای مخلوط تا ۴۰ درجه سانتی گراد افزایش یافته و به مدت یک ساعت با استفاده از همزن برقی همگن شد که در این مرحله رنگ محلول سبز لجنی است. سپس دمای این مجموعه تا ۹۰ درجه سانتی گراد افزایش یافته و به مدت یک ساعت نیز تحت همزدن قرار گرفت که در این مرحله، رنگ محلول از سبز لجنی به قهوه‌ای سوخته تغییر یافت. بعد از اتمام این مدت، محلول مورد نظر قطره قطره به آب مقطر یخ زده با حجم ۲۰۰ میلی لیتر اضافه شده و بعد از گذشت پنج دقیقه از این مرحله، پنج میلی لیتر محلول آب اکسیژنه به آن اضافه گردید. در نهایت، محلول مورد نظر سانتریفیوژ شده و ابتدا چهار مرتبه با آب بدون یون شستشو یافت. یک مرتبه نیز با هیدرو کلریک اسید پنج درصد تحت شستشو قرار گرفت و در آخر، دو مرتبه دیگر نیز با آب دیونیزه این عمل تکرار شد. نمونه به دست آمده درآون، تحت دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت تحت خلأ قرار گرفته و خشک شد.



شکل (۲-۶): تصویر گرافن اکسید

## ۲-۵- تهیه الکترودها

برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی، از سیستم سه الکترودی استفاده شده است. در تمامی بررسی‌های انجام شده، سیم پلاتینی در نقش الکترود کمکی و الکترود کاتول Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع و الکترود کربن سرامیک اصلاح شده با محلول گرافن اکسید و نانو ساختارهای منگنز اکسید/کبالت اکسید، طلا با سطح هندسی  $0.119 \text{ cm}^2$  و مقادیر مختلف کاتالیستها به عنوان الکترود کار استفاده شدند.

### ۲-۵-۱- تهیه الکترود کربن سرامیکی

در کار تحقیقاتی حاضر، یک بستر الکترودی متخلخل براساس الکترود کربن سرامیکی تهیه شد. آماده سازی الکترود کربن سرامیک، با استفاده از تکنیک سل-ژل به صورت زیر است:

مقدار ۹٪ میلی لیتر از متیل تری متو کسی سیلان با ۶٪ میلی لیتر از متانول به عنوان حلال و ۶/۰ میلی لیتر از اسید کلریدریک به عنوان کاتالیست به محلول اضافه شدند. مخلوط، هم زده شد تا همگن و شفاف شود. سپس، ۵/۰ گرم از پودر گرافیت اضافه شده و محلول، هم زده شد. مخلوط همگن به دست آمده، در داخل قالب‌های پلاستیکی به قطر ۳/۹ میلی متر و طول یک سانتی متر قالب‌گیری گردید و به مدت حداقل ۲۴ ساعت در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتیگراد) خشک شد. الکترود کربن سرامیک خشک شده، از لوله بیرون کشیده شده و جهت برقراری اتصال الکتریکی، به یک انتهای آن یک سیم مسی وصل گردید و الکترود با استفاده از نوار تفلون، عایق بندی شد. سپس، سطح الکترود را با استفاده از کاغذ سمباده صیقل داده و با آب مقطر شستشو داده و برای استفاده به عنوان بستر الکترودی آماده گردید.

## ۲-۵-۲- بستر کربنی استفاده شده

برای افزایش تخلخل و سطح فعال و به عبارت دیگر اصلاح سطح الکتروود کربن سرامیک در این پروژه از بستر گرافن اکسید استفاده شده است. ترسیب بستر کربنی با به کارگیری تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (CV) انجام شده است.

## ۲-۶- تهیه الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید

ابتدا سطح الکتروود کربن سرامیک با کاغذ سمباده صیقل داده شد و سپس برای حذف هرگونه آلودگی از سطح الکتروود، به مدت دو دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. برای اصلاح سطح الکتروود با گرافن اکسید، الکتروود درون محلول گرافن اکسید با مولاریته دو میلی گرم بر میلی لیتر ( $2 \text{ mg/ml}$ ) قرار گرفت و عمل ترسیب الکتروشیمیایی گرافن اکسید بر روی الکتروود کربن سرامیک با به کارگیری تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل ۱- الی اولت برای ۲۰ چرخه و با سرعت پتانسیل روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه انجام گردید (همچنین، می‌توان گرافن اکسید را به صورت قطره گذاری روی سطح الکتروود قرار داد). در نهایت، الکتروود با آب مقطر شسته شده و در دمای محیط خشک شد.

## ۲-۷- تهیه الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با اکسید منگنز

ابتدا، سطح الکتروود کربن سرامیک با کاغذ سمباده صیقل داده شد و در حمام التراسونیک به مدت دو دقیقه قرار گرفت. الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید با پودر آلومینیوم جلا داده شد و با آب مقطر شستشو گردید. برای ترسیب اکسید منگنز بروی الکتروود از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. در این روش با اعمال پتانسیل چرخه‌ای در محدوده ۰/۳- تا ۰/۹ ولت در سرعت روبشی ۰/۰۵ ولت بر ثانیه و ۳۰

چرخه در محلول الکترولیت منگنز کلراید و آمونیوم پرکلرات عمل ترسیب انجام شد. در نهایت الکتروود با آب مقطر شسته شده و در دمای محیط خشک گردید.

#### ۸-۲- تهیه الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با اکسید کبالت

در آغاز سطح الکتروود کربن سرامیک مانند بخش‌های قبلی با کاغذ سمباده صیقل داده شد و در حمام التراسونیک به مدت دو دقیقه قرار گرفت. الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید با پودر آلومینیوم جلا داده و با آب مقطر شسته شد. برای ترسیب اکسید کبالت بروی الکتروود از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. در این روش با اعمال پتانسیل چرخه‌ای در محدوده ۱/۱- تا ۲/۲ ولت بر ثانیه در سرعت روبشی ۰/۰۵ ولت بر ثانیه و ۳۰ چرخه در محلول الکترولیت کبالت نیترات ۶ آبه عمل ترسیب انجام شد. در نهایت الکتروود با آب مقطر شسته شده و در دمای محیط خشک گردید.

#### ۹-۲- تهیه الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانوذرات طلا

در آغاز سطح الکتروود کربن- سرامیک با کاغذ سمباده صیقل داده و در حمام التراسونیک به مدت دو دقیقه قرار داده شد. الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید، درون محلول اسیدی شامل  $Au^{3+}$  با دانسیته ۱ گرم در میلی لیتر و اسید سولفوریک ۰/۱ مولار قرار گرفت. تست کروئوآمپرومتری در پتانسیل ثابت ۰/۱- ولت به مدت ۲۰۰۰ ثانیه برای ترسیب الکتروشیمیایی طلا استفاده شد. الکتروترسیب طلا بر روی الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید و نانوساختارهای اکسیدی منگنز و کبالت در پتانسیل ثابت ۰/۱- ولت و مقدار بهینه ۰/۵ میلی گرم بر سانتی متر مربع انجام شد.



## فصل سوم

### بحث و نتیجه‌گیری

### ۱-۳- فعال سازی سطح الکتروود

برای اصلاح سطح الکتروود، لازم است تا سطح الکتروود از نظر فیزیکی و شیمیایی فعال شود. به روش‌هایی که طی پیش تیمارهای مختلف، فعالیت سطحی الکتروود را افزایش می‌دهند؛ فعال سازی سطح گفته می‌شود. تا به امروز، بیشتر کارها برای فعال سازی سطح بر روی الکتروودهای کربنی انجام شده است. با انجام این روش‌ها، سینتیک انتقال الکترون در سطح الکتروود (سرعت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی) افزایش می‌یابد. عواملی از جمله ریز ساختار کربن، ناهمواری‌های سطح، میزان تمیزی سطح و گروه‌های عاملی؛ میزان سینتیک انتقال الکترون سیستم‌های الکتروشیمیایی را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

انواع روش‌های فعال سازی سطح شامل: جلا دادن، فعال سازی حرارتی، فعال سازی لیزری، فعال سازی با امواج حرارتی و فعال سازی با حلال می‌باشند.

هم چنین، باید سطح الکتروود از نظر شیمیایی اصلاح شود که شامل: نانو ساختارها، تک لایه‌های خود انباشته، سل-ژل گونه‌های واکنش پذیر و پلیمرها می‌باشد.

الکتروود مورد استفاده ما در این پروژه، الکتروود کربن سرامیک است که دارای سطح کرافیتی می‌باشد و با در نظر گرفتن ویژگی‌هایی هم چون تخلخل بالا، سطح فعال بالا و تهیه آسان؛ انتخاب این الکتروود به عنوان بستر برای تهیه الکتروشیمیایی نانو ساختارهای اکسیدی و طلا اثبات می‌شود. انجام روش‌های فعال سازی و اصلاح سطح الکتروود با استفاده از نانو ساختارهای اکسیدی، منجر به افزایش سطح فعال و تعداد مکان‌های فعال می‌شود.

<sup>1</sup>. Pretreatment

لذا در ابتدای این کار پژوهشی، پارامترهای مختلف موثر در فعال سازی الکترو شیمیایی سطح شامل: محدوده پتانسیل اعمالی، تعداد چرخه ها، سرعت رویش پتانسیل و انتخاب بستر اکسیدی مناسب مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت.

### ۳-۱-۱- بررسی با محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات

قبل از انجام آزمایش بر روی سطح الکتروود، بررسی سطح الکتروود جلا داده شده با کاغذ سمباده و شستشو داده شده با آب مقطر با استفاده از محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات / پتاسیم نیترات ۰/۰۱ مولار انجام می شود. این عمل به منظور بررسی پیک های اکسایش - کاهش سطح الکتروود صورت می گیرد. در واقع، این عمل برای الکترودهای کربن سرامیک استفاده شده در این پروژه، به منظور اطمینان یافتن از سالم بودن الکتروود ها و فعال بودن آنها از نظر الکترو شیمیایی انجام می گیرد.

### ۳-۱-۲- تعیین محدوده پتانسیل بهینه اعمال شده به الکتروود

تکنیک ولتامتری چرخه ای با شرایط بیان شده در جدول (۳-۱) به منظور بررسی الکترو شیمیایی سطح الکتروود در محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات / پتاسیم نیترات ۱۰۰ میلی مولار به کار گرفته شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش تعداد چرخه ها، پیک های اکسایش مربوطه با روند افزایشی رو به رو می شوند. محاسبه سطح واقعی پالادیم ( $A_r$ )، طبق فرمول زیر انجام شد:

$$A_r = \frac{Q_H}{Q_o}$$

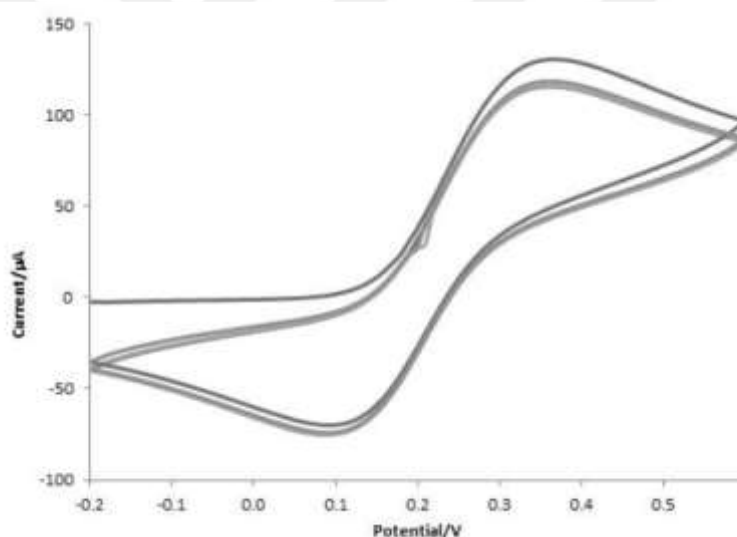
$$R_f = \frac{A_r}{A_g}$$

جدول (۳-۱): بررسی الکترو شیمیایی سطح الکتروود با استفاده از محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات / پتاسیم نیترات

نام محلول	تکنیک مورد استفاده	محدوده پتانسیل	سرعت رویشی (میلی ولت بر ثانیه)	تعداد چرخه
پتاسیم هگزا سیانو فرات ۱۰ میلی مولار	ولتامتری چرخه ای	۱/۱ - الی ۰/۶ ولت	۵۰	پنج
		۰/۲ - الی ۰/۶ ولت	۵۰	پنج
		۰ الی ۰/۶ ولت	۵۰	پنج

نتیجه حاصل از جدول (۱-۳) بیانگر این است که محدوده پتانسیل رویشی ۰/۲ - الی ۰/۶ ولت، محدوده

مناسب و بهینه برای بررسی سطح الکتروود در محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات / پتاسیم نترات می باشد.



شکل (۱-۳): ولتاگرام چرخه ای الکتروود CCE برهنه در محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات ۱۰ میلی مولار در محدوده پتانسیل ۰/۲ - تا

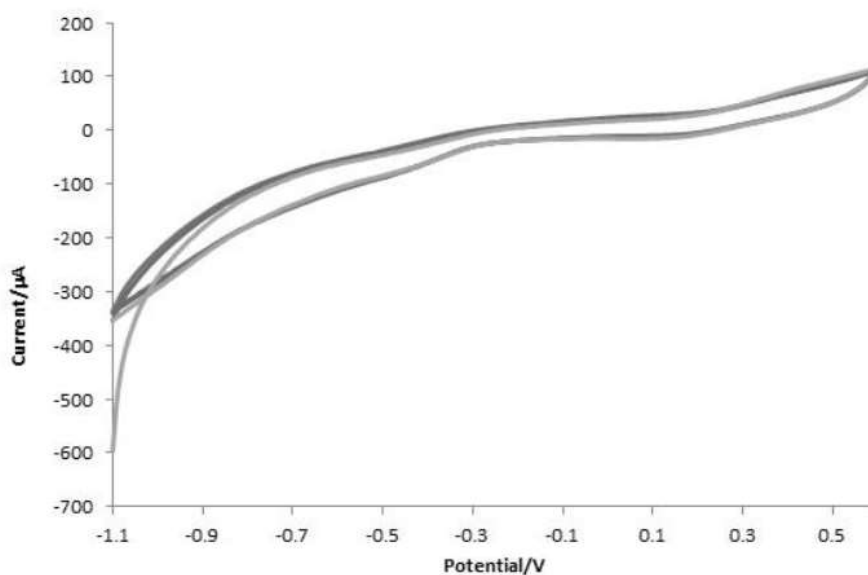
۰/۶ ولت و سرعت رویشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه

### ۳-۲- پیش تیمار در محلول سود

در این پروژه، الکتروولیت قلیایی سود به منظور بررسی اثر نانو ساختارهای اکسیدی در رفتار الکتروکاتالیست

آندی استفاده شده در پیل های سوختی الکلی ایزومری استفاده شده است.

عمل پیش تیمار یا به عبارتی دیگر پیش فعال سازی سطح الکتروود، با استفاده از محلول سود ۰/۵ مولار با به کارگیری تکنیک ولتامتری چرخه ای در محدوده پتانسیل چرخه ای ۱/۱ - الی ۰/۶ ولت، سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و تعداد پنج چرخه انجام شد. ولتاموگرام چرخه ای مربوطه در شکل (۲-۳)، آورده شده است.



شکل (۲-۳): CV مربوط به عمل پیش تیمار در محلول سود ۰/۵ مولار

### ۳-۳- بررسی مقایسه ای بین حالت های پیش تیمار و پس از پیش تیمار

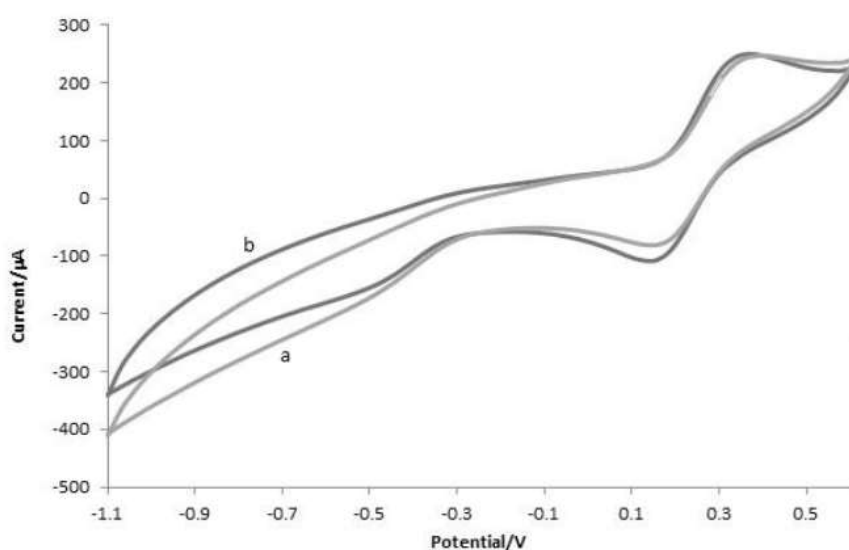
به منظور بررسی مقایسه ای، بررسی الکتروشیمیایی سطح الکتروود با استفاده از محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات / پتاسیم نیترات ۰/۰۱ مولار و سپس پیش تیمار در محلول سود ۰/۵ مولار انجام شد. پس از ترسیب بستر اکسیدی مورد نظر که در بخش بعدی شرح داده خواهد شد، مجدداً بررسی ولتاموگرام سطح الکتروود با استفاده از محلول پتاسیم هگزا سیانوفرات / پتاسیم نیترات ۰/۰۱ مولار و سپس با استفاده از محلول سود ۰/۵ مولار انجام شد.

شکل (۳-۳)، افزایش نسبی در پیک‌های اکسایش پس از پیش‌تیمار را نشان می‌دهد که نتیجه انجام پیش

تیمار با استفاده از محلول سود ۰/۵ مولار است.

در نتیجه در تمامی مراحل آماده‌سازی الکترودها و انجام ترسیب‌های مختلف بر روی آنها، آزمایش‌های پیش

تیمار و پس از پیش‌تیمار؛ انجام شد.



شکل (۳-۳): CV مقایسه‌ای در محلول پتاسیم هگزا سیانوفرات/پتاسیم نترات ۰/۰۱ مولار. (a) قبل از پیش‌تیمار (b) پس از پیش‌تیمار

#### ۳-۴- بررسی خواص فیزیکی شیمیایی و مورفولوژیکی الکترودهای کربن سرامیک

با توجه به اینکه خواص الکتروکاتالیتیکی ذرات فلزی ترسیب داده شده بر روی سطوح مختلف بستگی به

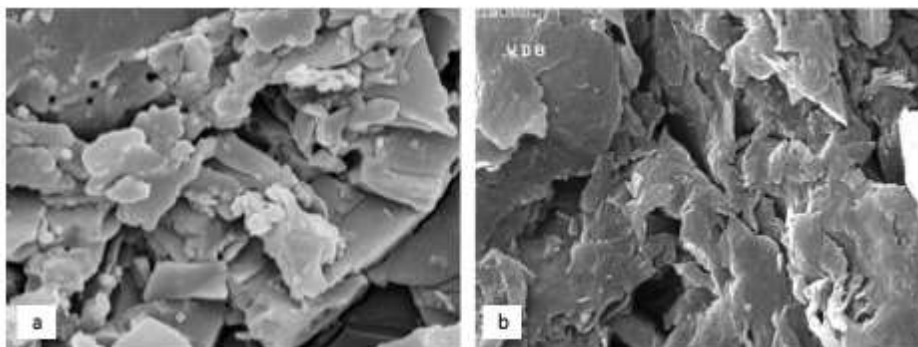
اندازه و ساختار آنها دارد، اطلاع از ساختار و اندازه این ذرات در کاربرد و کارایی این گونه الکتروکاتالیستها

در زمینه‌های مختلف دارای اهمیت زیادی می‌باشد. یکی از روش‌های معمول برای مطالعه ساختار و اندازه

این گونه الکتروکاتالیست‌ها، استفاده از طیف<sup>۱</sup> XRD و تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌باشد.

با توجه به خصوصیات مورد توجه الکتروود کربن سرامیک مانند: خواص مکانیکی و رسانایی خوب، پایداری، تهیه آسان، سطح تخلخل بالا و پنجره پتانسیل گسترده، به عنوان بستر برای ترسیب الکتروشیمیایی نانو ساختارهای اکسیدی استفاده شد.

شکل (۳-۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی الکتروود کربن سرامیک برهنه را پس از صیقل دادن با کاغذ سمباده با مش ۱۰۰۰ و همان الکتروود را بعد از فعال سازی با اعمال پنجره پتانسیل ۰/۲ - الی ۰/۶ ولت نشان می‌دهد.



شکل(۳-۴): تصویر SEM (a) الکتروود کربن سرامیک برهنه (b) الکتروود کربن سرامیک پس از اعمال پتانسیل ۰/۲ - الی ۰/۶ ولت

شکل (۳-۴) نشان می‌دهد که پس از اعمال محدوده پتانسیل مشخص به سطح الکتروود کربن سرامیک، سطح الکتروود با افزایش تخلخل و باریک شدن صفحات گرافیتی رو به رو شده که ناشی از فاصله گرفتن صفحات گرافیتی از هم می‌باشد.

### ۳-۵- بررسی الکتروشیمیایی بستر اکسیدی گرافن اکسید و بهینه سازی سرعت روبش و تعداد چرخه‌ها

#### برای ترسیب آن

ترسیب بستر بر پایه گرافن اکسید بر روی الکتروود کربن سرامیک، با به کارگیری تکنیک ولتامتری چرخه‌ای

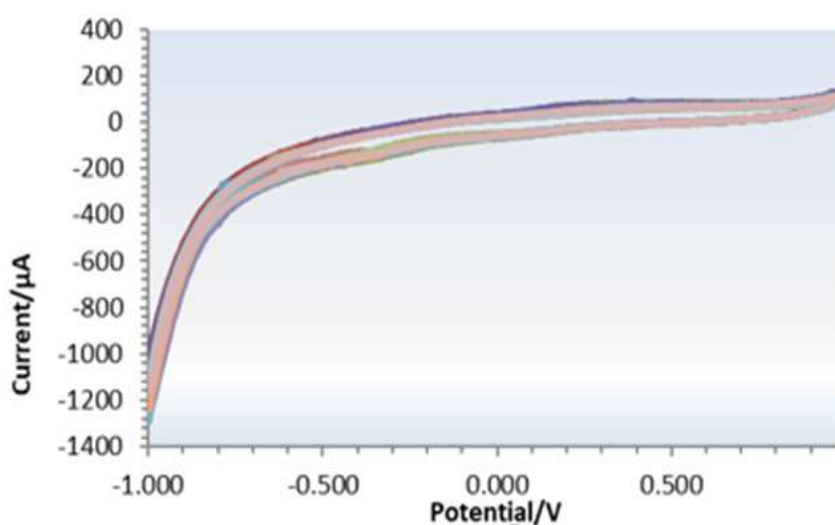
و اعمال شرایط بهینه سازی مانند سرعت روبشی و تعداد چرخه‌ها در محدوده پتانسیل اعمالی  $0/2 - 0/8$  الی

ولت انجام شد. در جدول (۲-۳)، جزئیات بیان شده است.

جدول (۲-۳): شرایط بهینه سازی اعمال شده بر روی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید

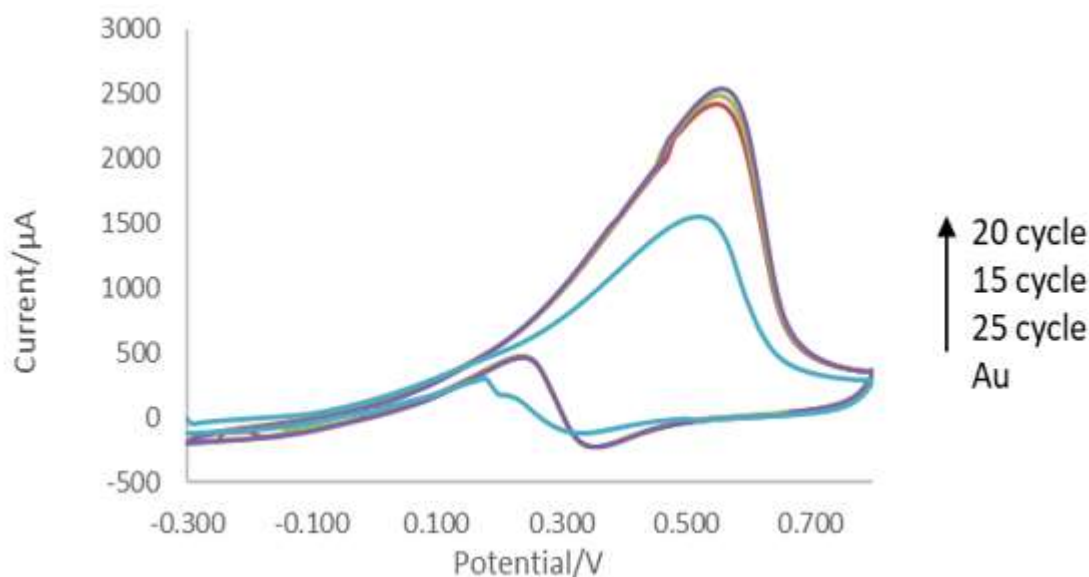
تعداد چرخه‌ها	سرعت روبشی (میلی ولت بر ثانیه)	محدوده پتانسیل روبشی	تکنیک مورد استفاده
۲۰ و ۱۵، ۱۰	۵۰	۰/۲ الی ۰/۸ ولت	ولتامتری چرخه‌ای
۲۰ و ۱۵، ۱۰	۷۵		
۲۰ و ۱۵، ۱۰	۱۰۰		

شکل (۳-۵)، مربوط به حالت بهینه از نظر تعداد چرخه و سرعت روبشی است.

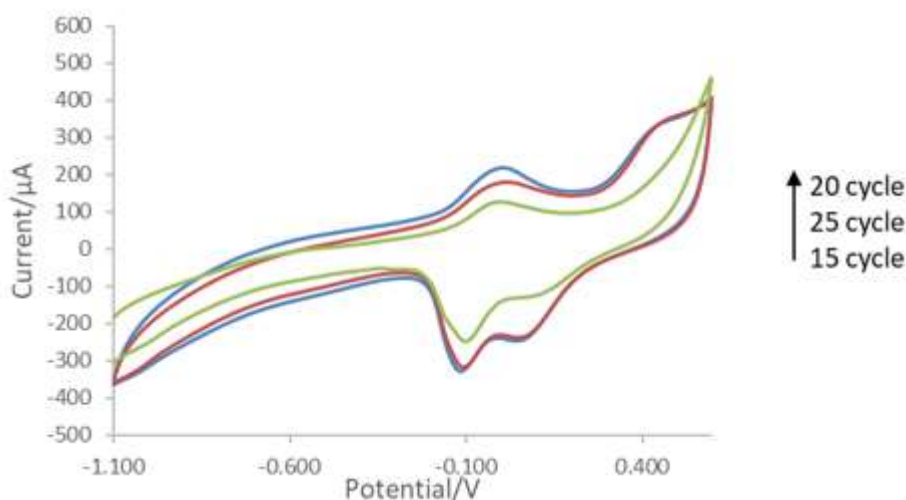


شکل (۳-۵): CV ترسیب الکتروشیمیایی گرافن اکساید بر روی الکتروود CCE با سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و ۲۰ چرخه

اصلاح سطح الکتروکربن سرامیک با استفاده از بستر اکسیدی گرافن اکسید با بکارگیری تکنیک ولتامتری چرخه‌ای انجام شد. محدوده پتانسیل  $-0.2$  الی  $0.8$  ولت با سرعت روبشی  $50$  میلی ولت بر ثانیه و تعداد  $20$  چرخه، جهت ترسیب گرافن اکسید انتخاب شد. با بکارگیری تکنیک الکتروشیمیایی کروئوآمپرومتری، ترسیب نانوذرات طلا به مقدار  $0.3$  میلی گرم بر سانتی متر مربع بر روی الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده با بستر گرافن اکسید بیان شده انجام شد. سپس بررسی ولتامتری چرخه‌ای بستر گرافن اکسید در حضور محلول سود  $0.5$  مولار شامل  $2$  بوتانول  $0.5$  مولار در محدوده پتانسیل  $-0.3$  الی  $0.8$  ولت و سرعت پتانسیل رویی  $50$  میلی ولت بر ثانیه صورت گرفت. نتیجه مقایسه نشان داد که ترسیب  $20$  چرخه حالت بهینه است. در شکل‌های (۶-۳) و (۷-۳)، ولتاموگرام چرخه‌ای الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید و نانوذرات طلا و الکتروکربن سرامیک اصلاح نشده با گرافن اکسید در محلول سود شامل  $2$  بوتانول  $0.5$  مولار نشان داده شده است.



شکل (۶-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکربن سرامیک اصلاح شده با مقادیر مختلف گرافن اکسید و  $0.3$  میلی گرم طلا در محلول نیم مولار سود حاوی  $2$  بوتانول



شکل (۷-۳): ولتاموگرام چرخه ای الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با مقادیر مختلف گرافن اکسید و ۰/۳ میلی گرم طلا در محلول نیم مولار

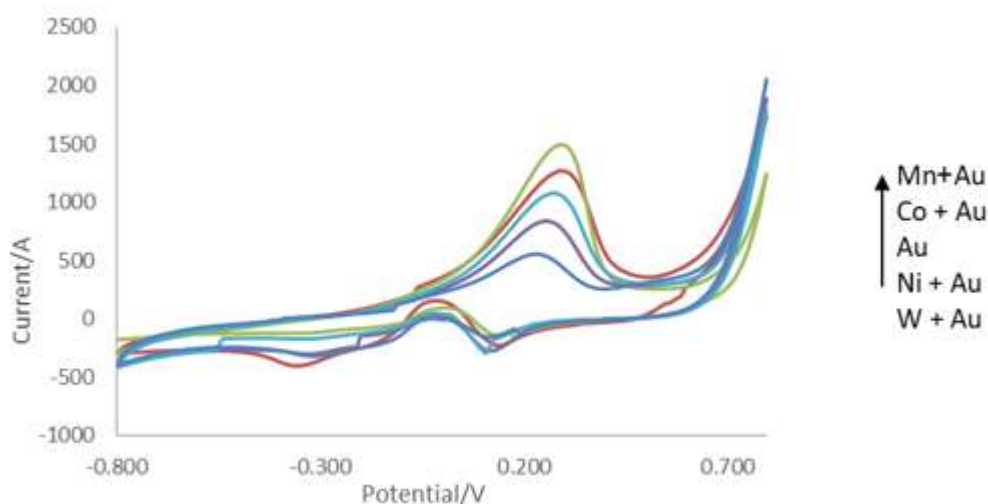
شکل های (۶-۳) و (۷-۳)، نشان دادند که بستر گرافن اکسید به دلیل پیک جریان اکسایش بالاتر نسبت به حالت اصلاح نشده برای ترسیب الکتروشیمیایی نانوذرات طلا بر روی الکتروود کربن سرامیک مناسب و بهینه است. بنابراین در این پژوهش، این بستر برای ادامه کارها استفاده شد.

### ۶-۳- بررسی بسترهای اکسیدی فلزات منگنز، کبالت، تنگستن، نیکل بر روی الکتروود اصلاح شده با گرافن

#### اکسید و نانوذرات طلا

الکتروودهای کربن سرامیک به روش ولتامتری چرخه ای با گرافن اکسید در حالت بهینه (۲۰ چرخه) اصلاح شد سپس نانوذرات اکسیدی منگنز، کبالت، تنگستن و نیکل هرکدام به صورت جداگانه بر روی الکتروودها به روش ولتامتری چرخه ای ترسیب شده و سپس با روش کرومپرومتری مقدار ۰/۱ میلی گرم طلا الکتروودها اصلاح شدند.

در شکل (۳-۸) ولتاموگرام چرخه‌ای ۴ الکتروداصلاح شده با گرافن اکسید و بسنر اکسیدی فلزات منگنز، کبالت، تنگستن، نیکل و نانوذرات طلا و یک الکتروود بدون بستر اکسیدی فلزی در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار نشان داده شده است.



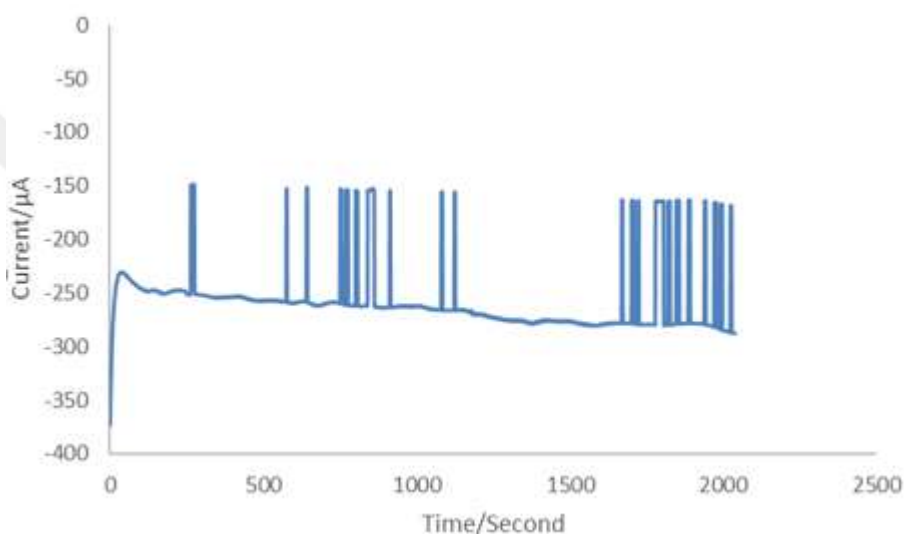
شکل (۳-۸): ولتاموگرام چرخه‌ای الکترودهای اصلاح شده با گرافن اکسید و نانوذرات اکسیدی مختلف و ۰/۱ میلی گرم طلا در محلول نیم مولار سود ۲-بوتانول

شکل (۳-۸) نشان می‌دهد که بسترهای اکسیدی منگنز و کبالت با داشتن جریان اکسایش بالاتر نسبت به بسترهای اکسیدی نیکل و تنگستن برای ترسیب الکتروشیمیایی نانوذرات طلا بر روی الکتروود کربن سرامیک مناسب است بنابراین در این پژوهش این دو فلز به عنوان بستر اکسیدی بر روی الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید استفاده شد.

### ۳-۷- بررسی الکتروشیمیایی الکتروود کربن سرامیک با بستر گرافن اکسید اصلاح شده با نانوذرات طلا

نانوذرات طلا که نقش کاتالیست را در اکسایش الکل دارند، به روش کرنوآمپرومتری بر روی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با گرافن اکسید ترسیب شدند که در شکل (۳-۹) نشان داده می‌شود.

$R_f$ $\left(\frac{A_r}{A_g}\right)$	$A_g$ (سانتی متر مربع)	$A_r$ (سانتی متر مربع واقعی)	$Q_H$ (میکرو کولن)	الکتروود
۳/۲	۰/۱۱۹	۰/۸۹۸	۲۳	Au CoO GO CCE
۵/۵	۰/۱۱۹	۰/۵۸۶	۶۵	Au MnO GO CCE
۶/۶	۰/۱۱۹	۰/۶۵۲	۴۴	Au CoO GO CCE



شکل (۳-۹): کروماتوآمپروگرام ترسیب نانو ذرات طلا بروی الکتروود CCE|GO در پتانسیل اعمالی ۰/۱- ولت در محلول اسیدی طلا

درروش کروماتوآمپرومتری به ازای عبور ۱۷/۵ میکروکولن ۰/۱ میلی گرم برسانتی متر مربع برروی الکتروود کربن سرامیک ترسیب می‌شود.

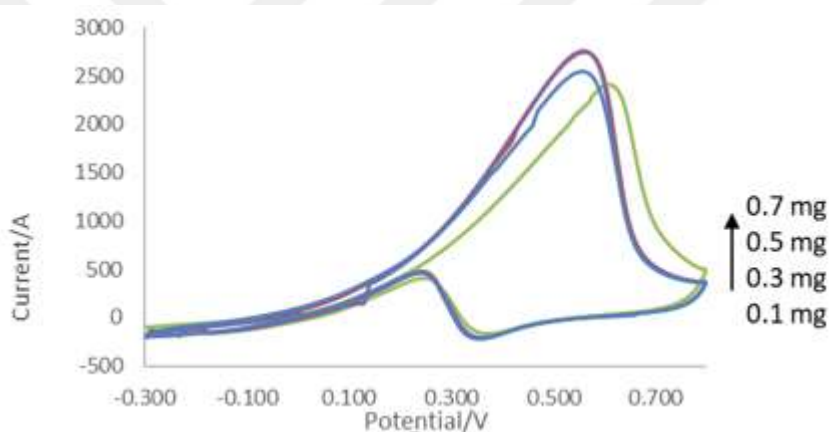
جدول (۳-۳): جریان پیک های کاتدی و آنودی مربوط به تشکیل و کاهش اکسید پالادیم

مقدار طلا ترسیبی	جریان پیک آنودی	جریان پیک کاتدی
۰/۱ میلی گرم بر سانتی متر مربع	۳۵۸۹ میکرو آمپر	۱۹۱۶ - میکرو آمپر
۰/۲ میلی گرم بر سانتی متر مربع	۶۹۱۰ میکرو آمپر	۱۷۱۳ - میکرو آمپر
۰/۳ میلی گرم بر سانتی متر مربع	۸۶۱۹ میکرو آمپر	۲۰۸۲ - میکرو آمپر

۰/۵ میلی گرم بر سانتی متر مربع	۱۱۸۸۹ میکرو آمپر	۱۴۶۴ - میکرو آمپر
۰/۷ میلی گرم بر سانتی متر مربع	۹۰۱۶ میکرو آمپر	۲۰۴۱ - میکرو آمپر
۰/۹ میلی گرم بر سانتی متر مربع	۸۷۹۰ میکرو آمپر	۲۵۲۸ - میکرو آمپر

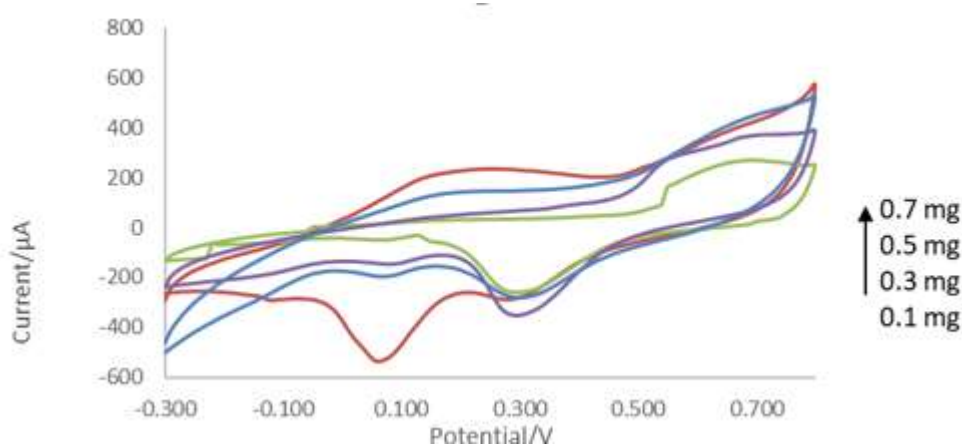
در شکل (۳-۱۰) و (۳-۱۱) ولتاموگرام‌های مربوط به مقادیر مختلف طلا بر روی کربن سرامیک اصلاح شده

با گرافن اکسید (۲۰ چرخه) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۰): ولتاگرام چرخه ای الکتروکاتالیزور CCE|GO|Au در محلول سود نیم مولار حاوی ۲- بوتانول در سرعت روبشی ۵۰ میلی

ولت بر ثانیه (مقادیر مختلف طلا از ۰/۱ تا ۰/۷ میلی گرم بر سانتی متر مربع)



شکل (۳-۱۱): ولتاگرام چرخه ای الکتروکاتالیزور CCE|GO|Au در محلول سود نیم مولار در سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه

(مقادیر مختلف طلا از ۰/۱ تا ۰/۷ میلی گرم بر سانتی متر مربع)

شکل‌های (۳-۱۰) و (۳-۱۱) نشان می‌دهند که مقدار بهینه برای ترسیب نانوذرات طلا ۰/۵ میلی گرم می‌باشد.

### پالادیم ترسیب شده

$A_g$ (سانتی متر مربع)	مقدار طلا نشانده شده (میلی گرم بر سانتی متر مربع)
۰/۱۱۹	۰/۱
۰/۱۱۹	۰/۲
۰/۱۱۹	۰/۳
۰/۱۱۹	۰/۵
۰/۱۱۹	۰/۷
۰/۱۱۹	۰/۹

$A_g$ (سانتی متر مربع)	الکتروود
۰/۱۱۹	Au GO CEE
۰/۱۱۹	Au CoO GO CCE
۰/۱۱۹	Au MnO GO CCE

جدول (۳-۴): پارامترهای عملکردی اکسایش ۲- پروپانول برای الکتروودهای کربن سرامیک اصلاح شده و بررسی شده در محلول

سود ۰/۵ مولار شامل ۲- پروپانول ۰/۵ مولار

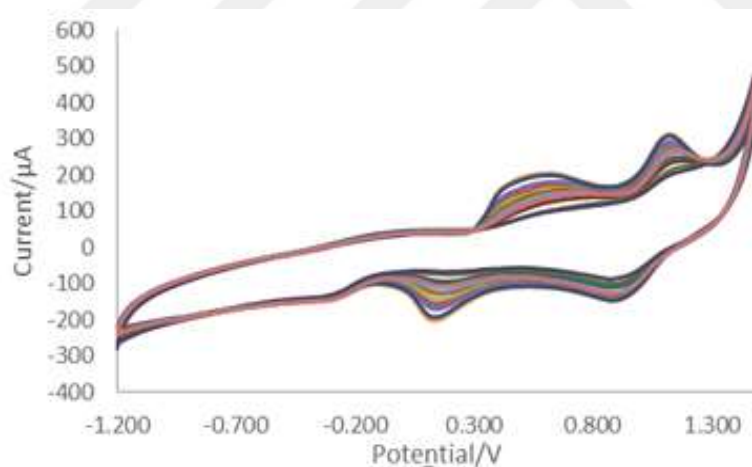
$I_{anodic} / I_{cathodic}$	$I_{cathodic}$ (ولت)	$E_{cathodic}$ (ولت)	$I_{anodic}$ (میکرو آمپر)	$E_{anodic}$ (ولت)	$E_{on}$ (ولت)	الکتروود

-۶/۸۶	-۵۷۱/۲	-۰/۳۴۱	۳۹۲۱	-۰/۰۰۲	-۰/۶۹۱	Au MnO GO CCE
-۶/۱۴	-۶۴۰/۴	-۰/۳۳۱	۳۹۳۷	-۰/۰۲۲	-۰/۶۷۱	Au CoO GO CCE
-۴/۱۳	-۷۸۷/۳	-۰/۳۴۱	۳۲۵۹	-۰/۰۸۲	-۰/۵۶۱	Au GO CCE

### ۳-۸- الکتروتزسیب نانو ذرات اکسید منگنز بر روی الکتروود CC|GO

شکل (۳-۱۲) ولتاگراموگرام چرخه‌ای تزییب نانوذرات منگنز روی الکتروود CC|GO در محلول منگنز II-

کلراید و آمونیوم پرکلرات در محدوده پتانسیل ۱/۲- الی ۱/۵ ولت نشان می‌دهد.



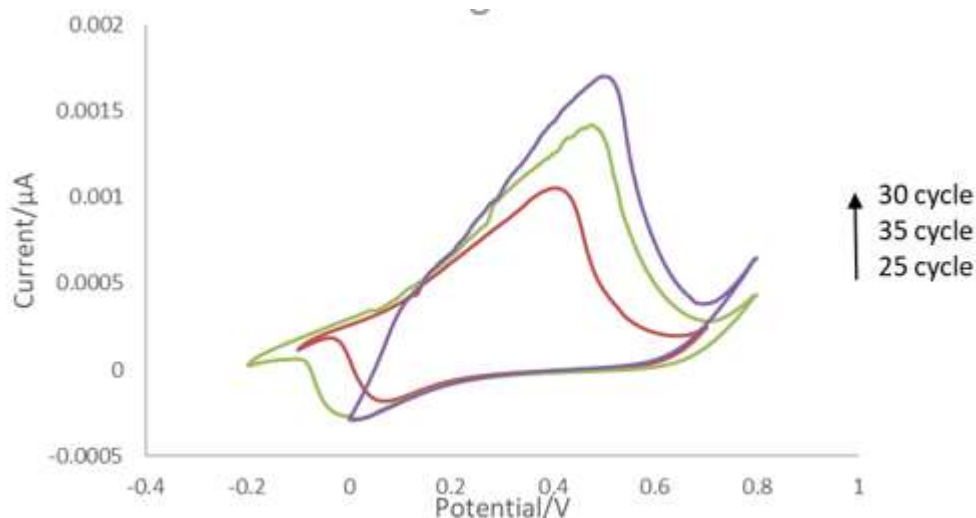
شکل (۳-۱۱): ولتاگرام چرخه‌ای الکتروتزییب نانوذرات اکسید منگنز بر روی الکتروود CC|GO در محلول ۰/۰۰۲ مولار  $MnCl_2$

۰/۱+ مولار  $NH_4ClO_4$

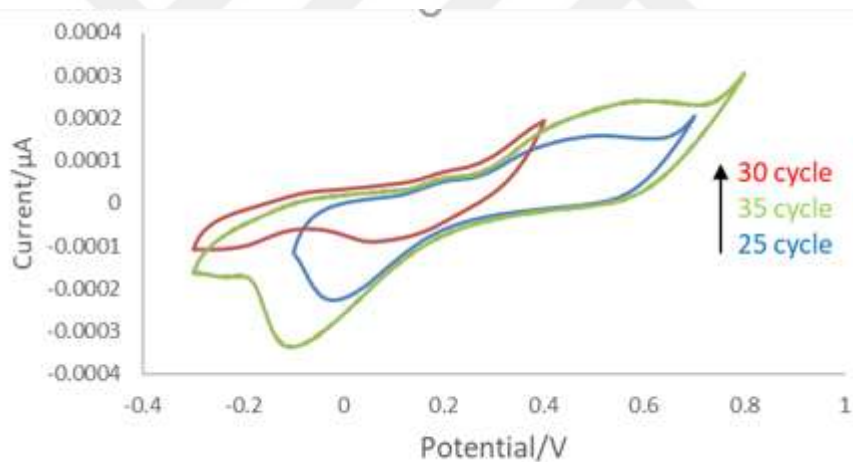
شکل‌های (۳-۱۲) و (۳-۱۳) که مربوط به ولتاگراموگرام چرخه‌ای الکتروود  $CC|GO|MnO_x|Au$  با مقدارهای

مختلف اکسید منگنز در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتال و محلول سود ۰/۵ مولار در محدوده ۰/۲-

الی ۰/۸ ولت را نشان می‌دهند.



شکل (۳-۱۲): ولتاگرام چرخه ای الکتروود  $CC|GO|MnOx|Au$  با مقادیر مختلف منگنز در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۰/۵ مولار ۲-بوتال (۲۰ چرخه گرافن اکساید و ۰/۵ میلی گرم طلا ترسیب شده)



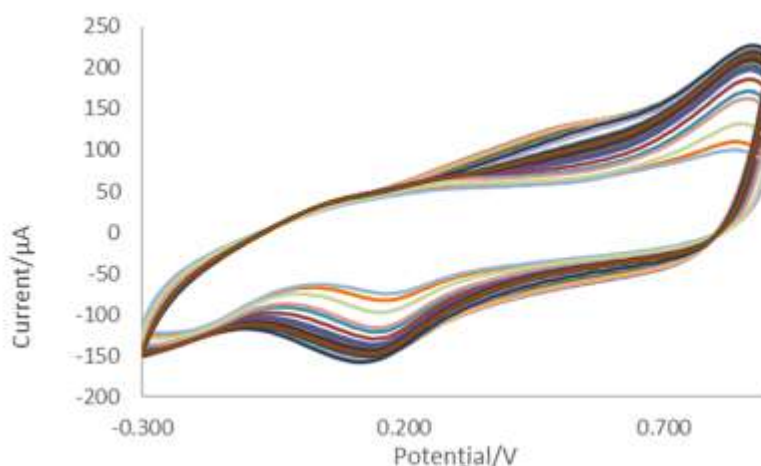
شکل (۳-۱۳): ولتاگرام چرخه ای الکتروود  $CC|GO|MnOx|Au$  با مقادیر مختلف منگنز در محلول سود ۰/۵ مولار (۲۰ چرخه گرافن اکسید و ۰/۵ میلی گرم طلا ترسیب شده)

شکل‌های (۳-۱۲) و (۳-۱۳) نشان می‌دهند به دلیل بالا بودن پیک اکسایش مقدار بهینه برای ترسیب

الکتروشیمیایی منگنز ۳۰ چرخه می‌باشد.

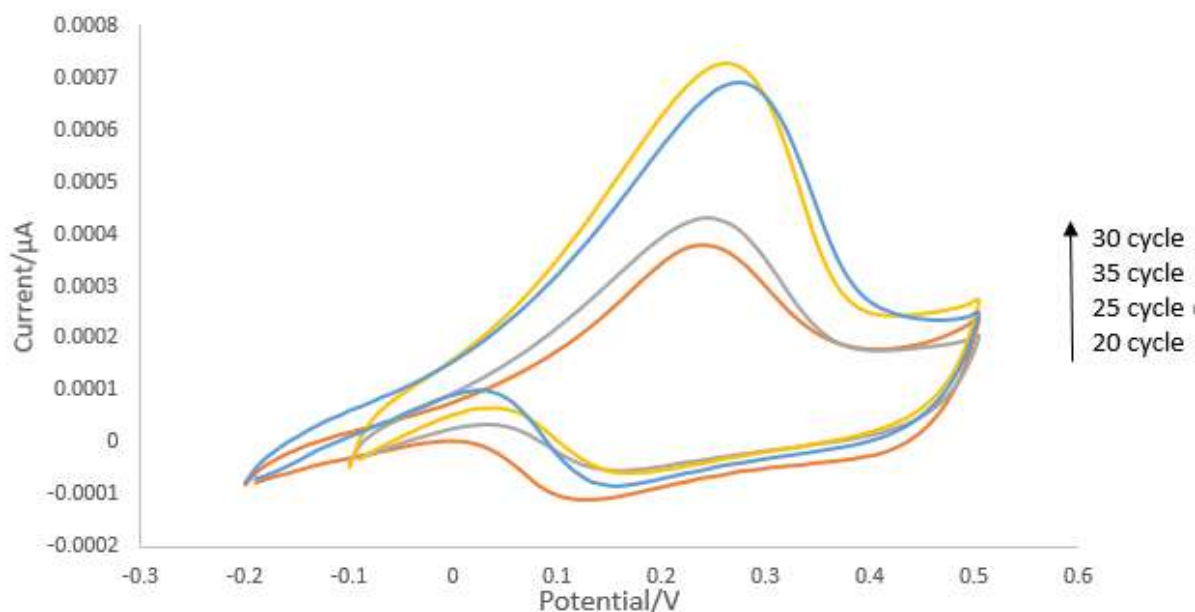
### ۳-۹- الکتروتربسب نانوذرات اکسید کبالت بر روی الکتروود CC|GO

تربسب نانوذرات اکسید کبالت روی الکتروود CC|GO نیز از طریق روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول کبالت II-نیترات ۰/۰۲ مولار در محدوده ۰/۳- الی ۰/۹ ولت انجام شد، که در شکل (۳-۱۴) نشان داده می‌شود.

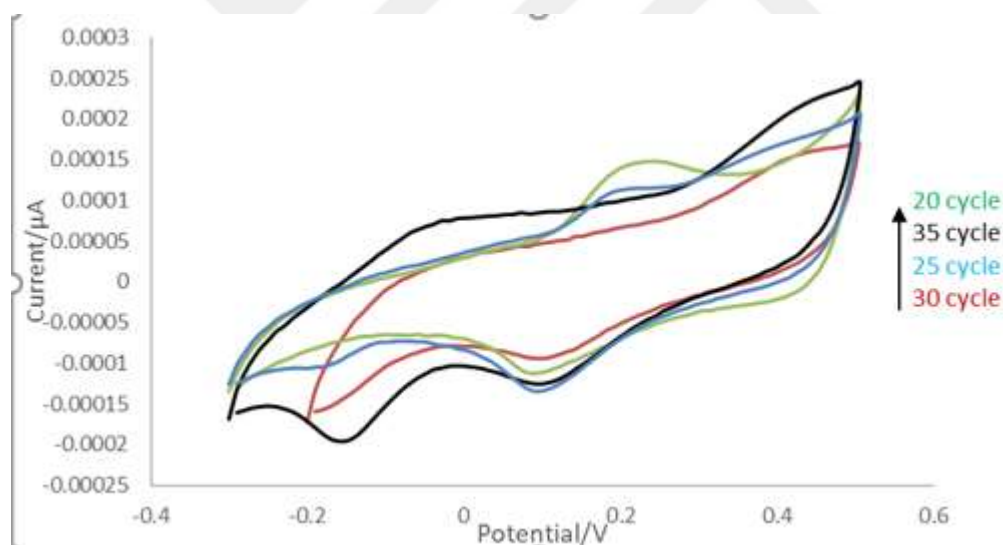


شکل (۳-۱۴): ولتاگرام چرخه‌ای الکتروتربسب نانوذرات اکسید کبالت بر روی الکتروود CC|GO در محلول  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ۰/۰۲ مولار

شکل‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) که مربوط به ولتاگرام چرخه‌ای الکتروود  $\text{CC|GO|CoO}_x|\text{Au}$  با مقادیرهای مختلف اکسید کبالت در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتال و محلول سود ۰/۵ مولار در محدوده ۰/۲ الی ۰/۵ ولت نشان می‌دهند.



شکل (۳-۱۵): ولتاگرام چرخه ای الکتروود  $CC|GO|CoOx|Au$  با مقادیر مختلف کبالت در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۰/۵ مولار بوتال (۲۰ چرخه گرافن اکساید و ۰/۵ میلی گرم طلا ترسیب شده)



شکل (۳-۱۴): ولتاگرام چرخه ای الکتروود  $CC|GO|CoOx|Au$  با مقادیر مختلف کبالت در محلول سود ۰/۵ مولار (۲۰ چرخه گرافن اکساید و ۰/۵ میلی گرم طلا ترسیب شده)

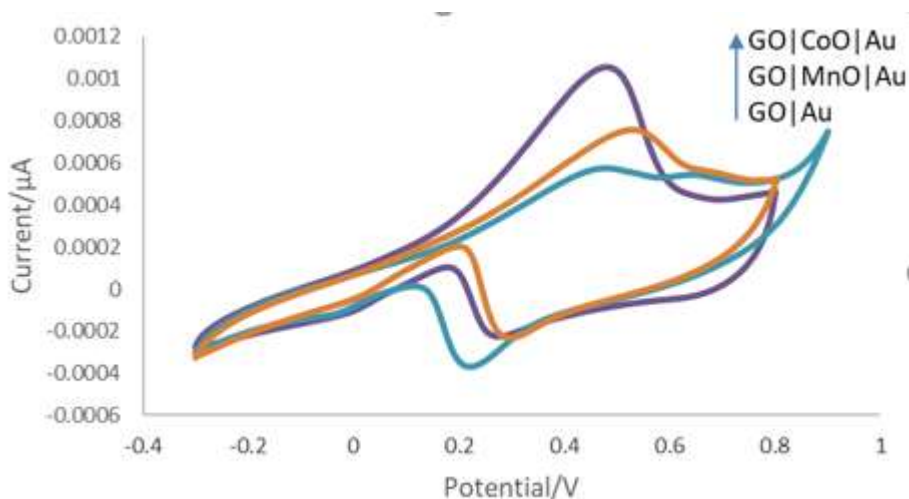
شکل‌های (۳-۱۴) و (۳-۱۵) نشان می‌دهند که به دلیل بالا بودن پیک اکسایش مقدار بهینه برای ترسیب

الکتروشیمیایی کبالت ۳۰ چرخه می‌باشد.

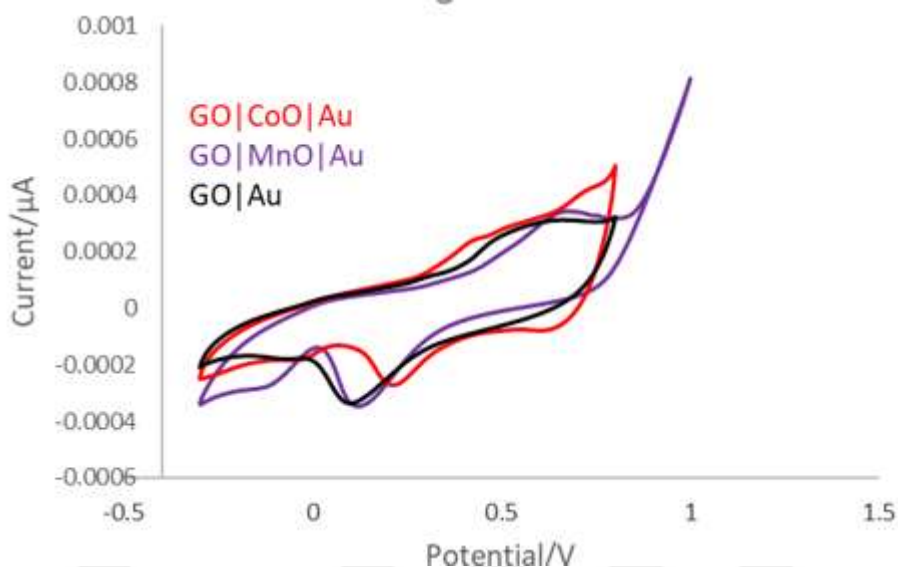
### ۱۰-۳- بررسی الکترواکسایش ۲- بوتانول بر روی الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده

شکل‌های (۱۶-۳) و (۱۷-۳)، ولتاموگرام‌های مربوط به الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده با بستر گرافن اکسید و نانوساختارهای اکسیدی منگنز و کبالت و نانوذرات طلا در محلول سود نیم مولار شامل ۲- بوتانول نیم مولار با سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه را نشان می‌دهند.

بررسی پیکهای اکسایشی الکترودهای اصلاح شده، در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار انجام شد. نتایج حاصل از ولتاموگرام‌ها، نشان داده اند که الکترودهای CC|GO اصلاح شده با نانو ساختارهای اکسیدی منگنز و کبالت، دانسیته جریان اکسایشی بالاتری نسبت به سایر الکترودها دارند. به عبارتی دیگر، اکسایش ۲- بوتانول بر روی این الکترودها دارای فعالیت و واکنش‌پذیری بالایی بود. طبق محاسبات انجام شده، مقدار بار عبوری برابر ۸۷ میلی کولن جهت ترسیب طلا به غلظت ۰/۵ میلی گرم بر سانتی مترمربع بدست آمد.



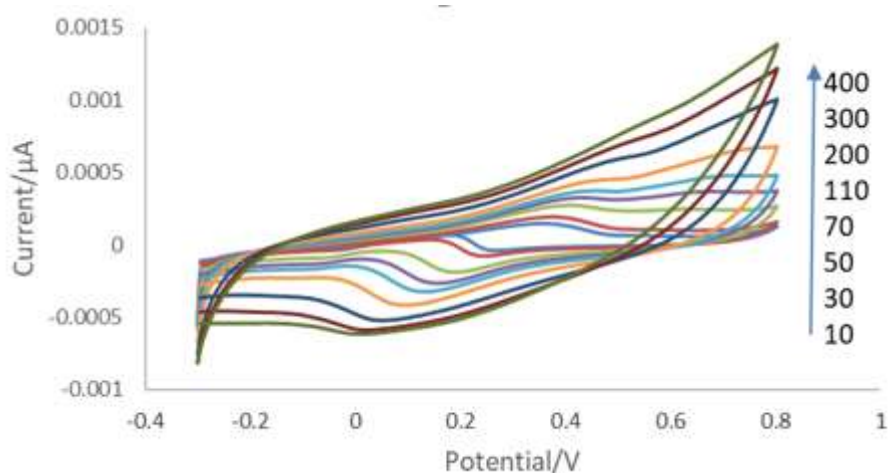
شکل (۱۶-۳): ولتاموگرام چرخه ای الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار سرعت روبشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه



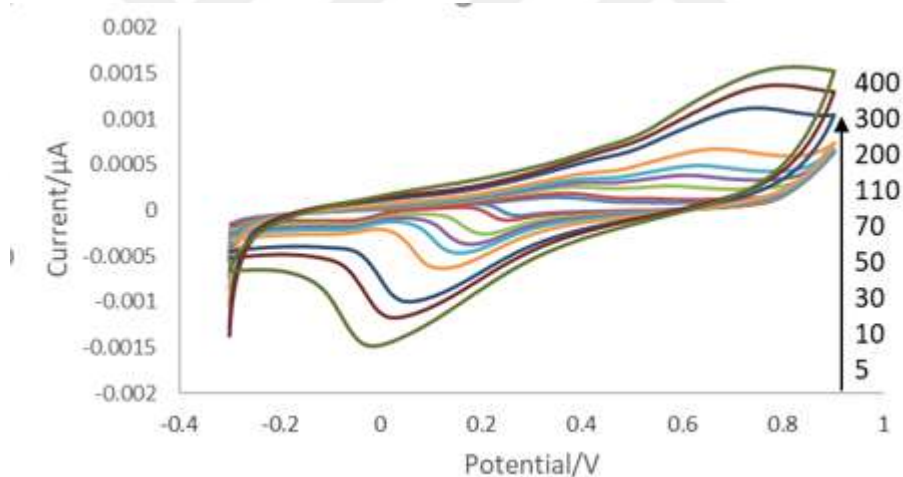
شکل (۳-۱۷): ولتاموگرام چرخه ای الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده در محلول سود ۰/۵ مولار در سرعت رویشی ۵۰ میلی ولت بر ثانیه

### ۱۱-۳- بررسی اثر سرعت رویش در الکترواکسایش ۲- بوتانول

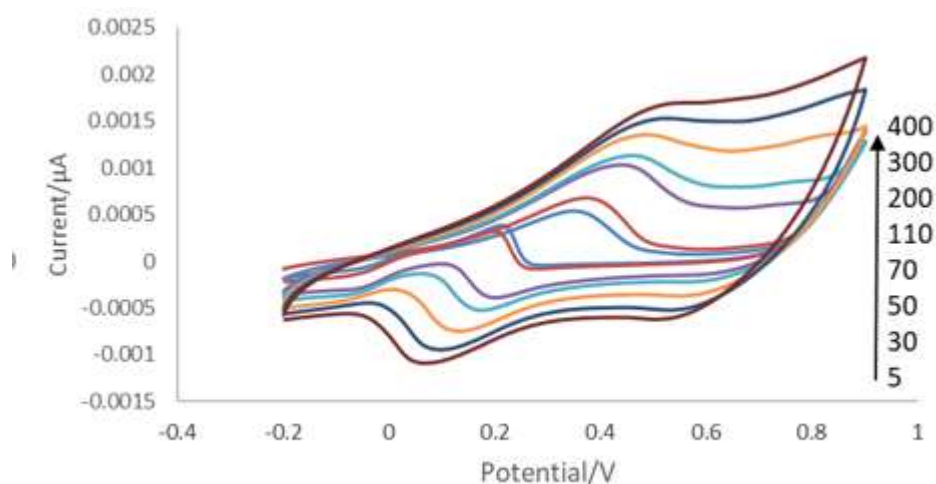
به منظور فهمیدن بهتر خواص الکترو کاتالیتیکی الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده برای الکترواکسایش ۲- بوتانول ، اندازه گیری های ولتامتری چرخه ای در سرعت های رویش مختلف انجام شد . شکل های (۳-۱۸) ، (۳-۱۹) ، (۳-۲۰) ولتاموگرام های الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار را نشان می دهند . هم چنان که سرعت رویش افزایش می یابد ، پتانسیل های پیک آندی به سمت مثبت تر و پتانسیل های پیک کاتدی به سمت منفی تر جا به جا می شوند . در نتیجه ، جریان های پیک با افزایش سرعت رویش ، بهبود پیدا می کنند. همان طور که مشخص است، جریانهای پیک کاتدی و آندی به صورت خطی متناسب با سرعت پتانسیل رویش هستند و نشان می‌دهد که اکسایش ۲- بوتانول در محلول سرعت پتانسیل رویش تحت کنترل سطح است.



شکل (۳-۱۸): ولتامو گرام چرخه ای الکتروکاتالیزور  $CC|GO|Au$  در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار در سرعت های رویش ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۱۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ میلی ولت بر ثانیه



شکل (۳-۱۹): ولتامو گرام چرخه ای الکتروکاتالیزور  $CC|GO|MnO|Au$  در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار در سرعت های رویش ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۱۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ میلی ولت بر ثانیه

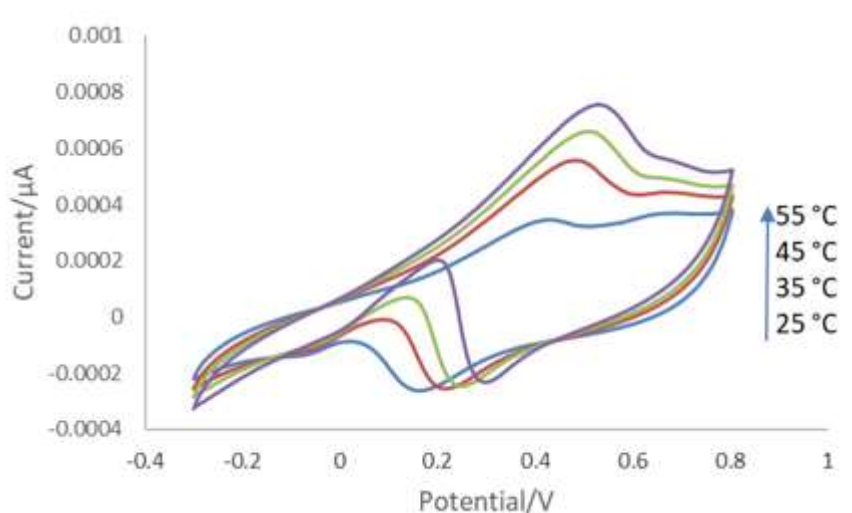


شکل (۳-۲۰): ولتاموگرام چرخه ای الکتروکاتالیزور  $CC|GO|CoO|Au$  در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-بوتانول ۰/۵ مولار در سرعت های رویش ۵، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۱۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ میلی ولت بر ثانیه

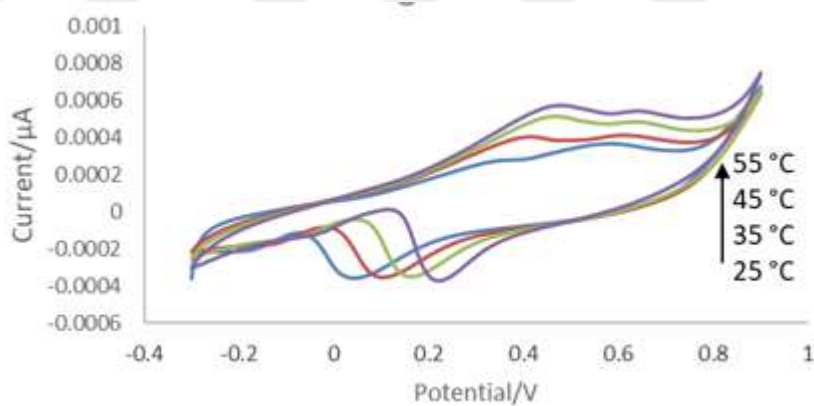
### ۱۲-۳- بررسی اثر دما در الکترواکسایش ۲-بوتانول

به منظور مطالعه اثر دما در الکترواکسایش ۲-بوتانول، ولتاموگرام هایی در محدوده دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ درجه سانتی گراد در سرعت پتانسیل رویشی ۳۵ میلی ولت بر ثانیه و تعداد ۲ چرخه ضبط شد.

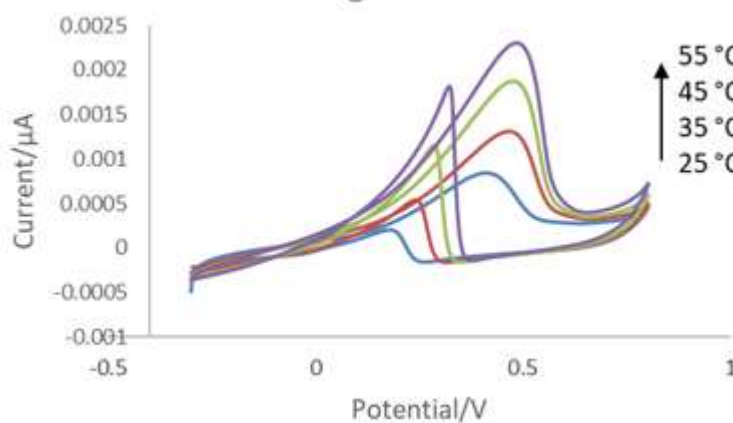
مطابق شکل های (۳-۲۱)، (۳-۲۲)، (۳-۲۳)، برای تمامی الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده با بستر گرافن اکسید و نانوساختارهای اکسیدی منگنز، کبالت و نانوذرات طلا، افزایش در دما منجر به افزایش بدیهی در جریان پیک آندی برای اکسایش ۲-بوتانول شده و نیز سینتیک اکسایش ۲-بوتانول با دما تسریع می شود. همچنین، جابجایی مثبت در پتانسیل شروع و جا به جایی منفی در پتانسیل پیک اکسایش برگشتی مشاهده شده است.



شکل (۳-۲۱): ولتاموگرام چرخه ای الکترود CC|GO|Au در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار



شکل (۳-۲۲): ولتاموگرام چرخه ای الکترود CC|GO|MnO|Au در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار



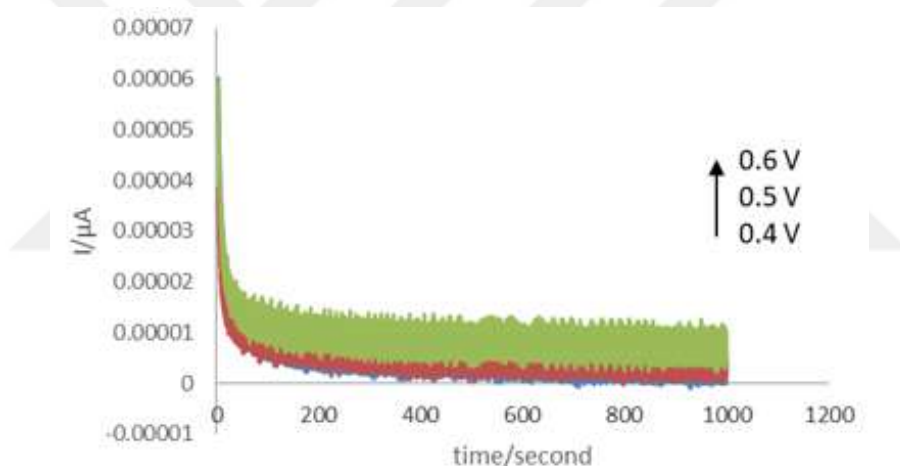
شکل (۳-۲۳): ولتاموگرام چرخه ای الکترود CC|GO|CoO|Au در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار

### ۱۳-۳- مطالعات کروئوآمپرومتری

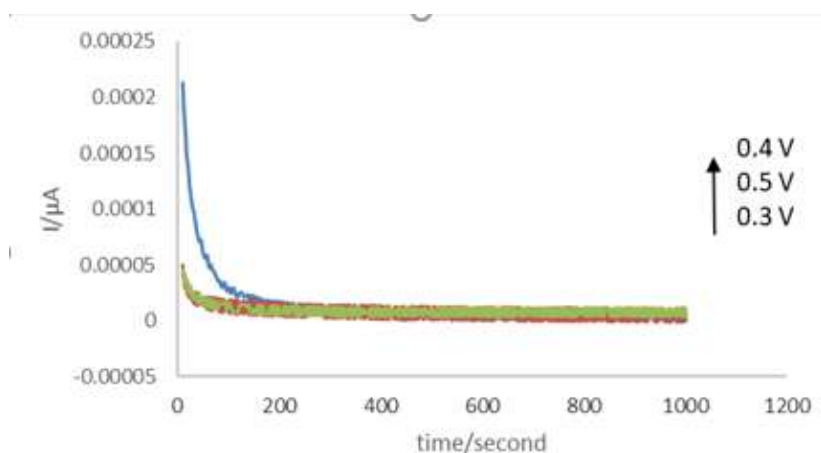
کروئوآمپرومتری، یک تکنیک آمپرومتری است که در آن پتانسیل به الکتروود کار اعمال شده و جریان به عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود. به منظور ارزیابی پایداری الکتروکاتالیست‌ها برای اکسایش ۲- بوتانول در شرایط واکنش، اندازه‌گیری‌های کروئوآمپرومتری با اعمال پتانسیل‌های مختلف ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، - ولت به مدت ۱۰۰۰ ثانیه در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار انجام شد.

شکل‌های (۳-۲۴)، (۳-۲۵)، (۳-۲۶) کروئوآمپروگرام‌های مربوط به بررسی پایداری الکتروکاتالیست‌ها در سه

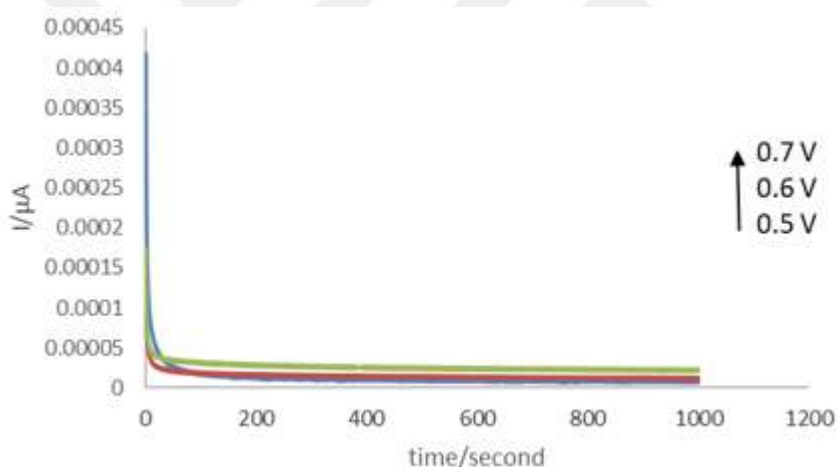
پتانسیل مختلف را نشان می‌دهند.



شکل (۳-۲۴): کروئوآمپروگرام مربوط به الکتروود CC|GO|Au در پتانسیل‌های اعمالی مختلف در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار



شکل (۳-۲۵): کروئوآمپروگرام مربوط به الکتروکاتالیزور  $CC|GO|CoO|Au$  در پتانسیل‌های اعمالی مختلف در محلول سود  $0.5$  مولار شامل  $2$  - بوتانول  $0.5$  مولار



شکل (۳-۲۶): کروئوآمپروگرام مربوط به الکتروکاتالیزور  $CC|GO|MnO|Au$  در پتانسیل‌های اعمالی مختلف در محلول سود  $0.5$  مولار شامل  $2$  - بوتانول  $0.5$  مولار

واضح است که جریان اکسایشی برای الکتروکاتالیزور  $CC|GO|CoO|Au$  بیشتر است و از نظر پایداری

الکتروکاتالیزور موثرتری نسبت به سایر الکتروکاتالیزورها است.

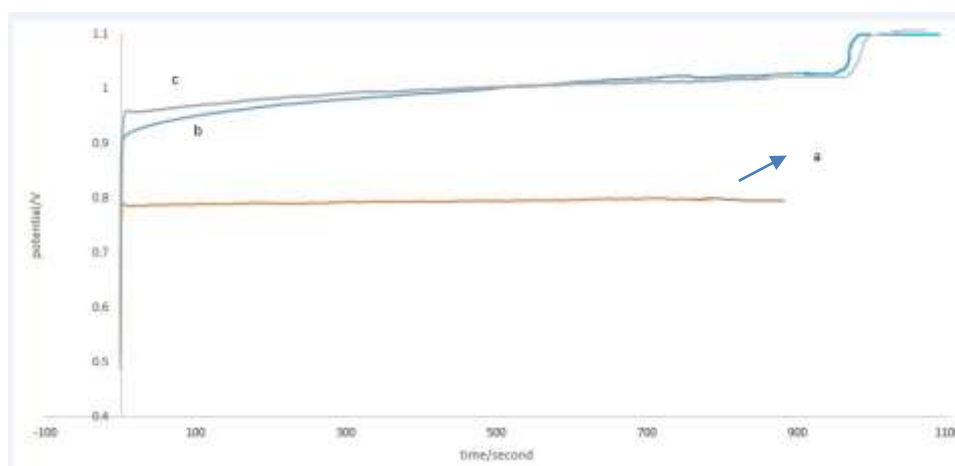
الکتروکاتالیزورهای کربن-سرامیک اصلاح شده با بستر گرافن اکسید الکتروکاتالیزور آندی اصلاح شده برپایه

نانوذرات طلا با نانوساختار اکسیدی کبالت در پتانسیل  $0.4$  ولت پاسخ خوبی را نشان دادند.

### ۱۴-۳- مطالعات کروماتوگرافی پتانسیومتر

تکنیک کروماتوگرافی پتانسیومتر، تکنیکی قوی به منظور مطالعه قابلیت مقاومت در برابر عوامل مسموم کننده الکتروکاتالیست‌ها برای اکسایش ۲- بوتانول می‌باشد. این تکنیک، به منظور ارزیابی عملکرد الکترودهای اصلاح شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار در دانسیته جریان شش میلی آمپر بر مترمربع، اعمال شد. از آن‌جا که الکترودهای کربن-سرامیک با مساحت سطح ۰/۱۱۹ سانتی مترمربع استفاده شده بود، جریان ۷۱۴ میکروآمپر و مدت زمان ۱۰۰۰ ثانیه طبق محاسبات انجام شده اعمال شد. اگر زمانی که نوسان پتانسیل به صورت پله ای اتفاق بیافتد، اندازه‌گیری متوقف می‌شود. الکترودهای اصلاح شده با نانوساختارهای اکسیدی کبالت و منگنز پایداری بهتری نسبت به الکترودهای بدون اکسید نشان دادند.

شکل (۳-۲۷)، کروماتوگرافی پتانسیومتر مربوط به الکترودهای کربن-سرامیک اصلاح شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار را نشان می‌دهد.



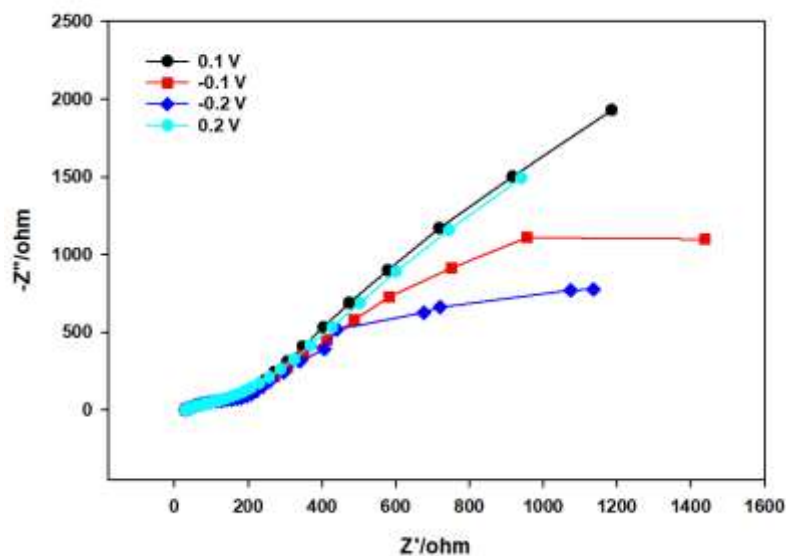
شکل (۳-۲۶): کروماتوگرافی پتانسیومتر مربوط به الکترودهای کربن-سرامیک اصلاح شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵

مولار با جریان اعمالی ۷۱۴ میکروآمپر. (a) CC|GO|Au (b) CC|GO|MnO|Au (c) CC|GO|CoO|Au

الکترودهای  $CC|GO|CoO|Au$  و  $CC|GO|MnO|Au$  به ترتیب برای دوره طولانی‌تر ۱۰۸۶ و ۱۰۴۴ ثانیه، پایدارتر هستند. الکترودهای  $CC|GO|Au$  پس از گذشت ۸۹۵ ثانیه به پتانسیل بالاتر برای نشست بر روی پنجره اکسایشی آب، پیشرفت کرد.

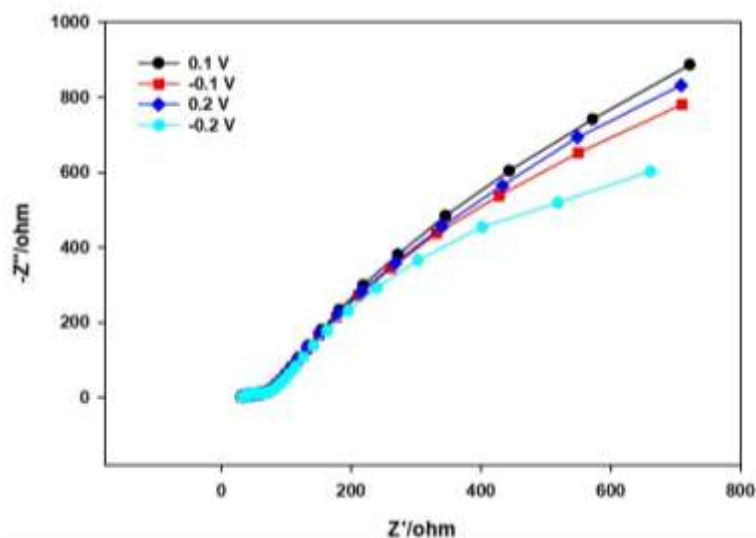
### ۱۵-۳- مطالعات طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

تکنیک طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، تکنیک غیرمخرب و ارزشمند برای مطالعه سطح الکتروده و آنالیز اکسایش مولکول‌های آلی است. این تکنیک، به منظور بررسی سینتیک اکسایش ۲- بوتانول بر روی الکترودهای کربن-سرامیک اصلاح شده با بسترگرافن اکسید و نانو ساختارهای اکسیدی کبالت، منگنز و نانوذرات طلا در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲- بوتانول ۰/۵ مولار در پتانسیلهای مختلف ۰/۲، ۰/۱، -۰/۱، -۰/۲ ولت در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز استفاده شد. شکل‌های (۳-۲۷)، (۳-۲۸)، (۳-۲۹)، نمودارهای نای کوئیست مربوط به اندازه‌گیری‌های انجام شده را نشان دادند.



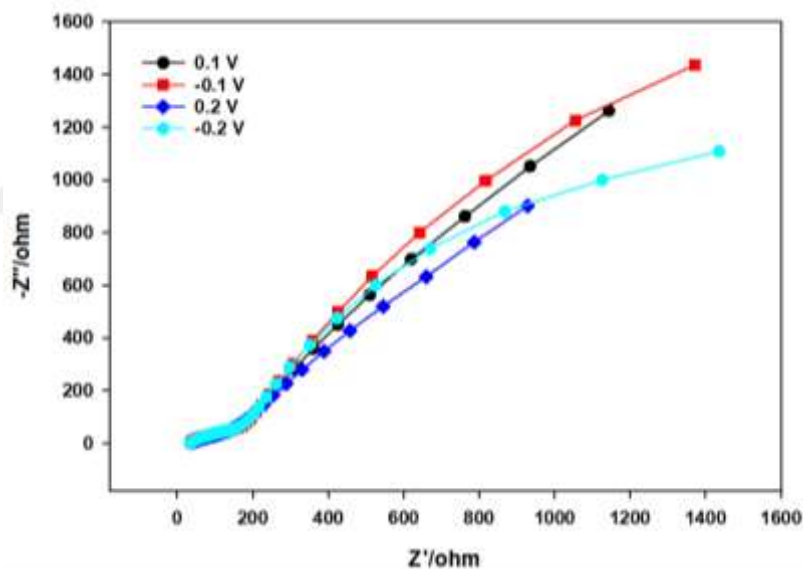
شکل (۳-۲۷): نمودار نای کوئیست اکسایش ۲- بوتانول در پتانسیل‌های مختلف ضبط شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-

بوتانول ۰/۵ مولار بر روی الکتروده  $CC|GO|Au$



شکل (۳-۲۸): نمودار نای کوئیست اکسایش ۲-بوتانول در پتانسیل‌های مختلف ضبط شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-

بوتانول ۰/۵ مولار بر روی الکتروکاتالیزور  $CC|GO|CoO|Au$



شکل (۳-۲۹): نمودار نای کوئیست اکسایش ۲-بوتانول در پتانسیل‌های مختلف ضبط شده در محلول سود ۰/۵ مولار شامل ۲-

بوتانول ۰/۵ مولار بر روی الکتروکاتالیزور  $CC|GO|MnO|Au$

از سه شکل (۳-۲۷)، (۳-۲۸)، (۳-۲۹) می‌توان نتیجه گرفت که هر سه الکتروکاتالیزورهای مورد نظر

دارای رفتار آمپدانس مثبت بوده و همچنین پاسخ دهی مثبتی دارند که نتیجه آن بالا بودن سرعت الکترواکسایش

۲-بوتانول و قابلیت تحمل مسموم شدگی بهتر در این پتانسیل‌ها است. الکتروکاتالیزورهای اصلاح شده با نانوساختارهای

اکسیدی کبالت و منگنز دارای پاسخ دهی نزدیک به هم بوده و رفتار امپدانس نوسانی و خوبی از خود نشان دادند. که رفتار بهینه در چهار پتانسیل مورد نظر محسوب می‌شود.

#### ۴-۳- نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک الکتروود پربازده برای استفاده در پیل‌های الکلی ایزومری ارایه گردید. این الکتروودها در این کار تحقیقی براساس برخی از نانوساختارهای اکسید فلزی تهیه شدند که شامل اکسید منگنز و اکسید کبالت است و فعالیت خوبی را از لحاظ اکسایش انواع الکلهای ایزومری از قبیل ۲-پروپانول و ۲-بوتانول از خود نشان دادند. در این میان از نانوذرات طلا نیز برای تهیه الکتروود آند استفاده گردید که براساس آنچه انتظار می‌رفت فعالیت اکسایشی خوبی مشاهده گردید. تمامی این نتایج به کمک اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای، کرونو پتانسیومتری و کرونوآمپرومتری تایید و مقایسه گردید. در ضمن در این تحقیقات اثر عوامل مختلف از جمله دما و سرعت روبش و زمان نیز بهینه سازی شد. بررسی اثر دما و اثر سرعت روبش در الکترواکسایش ۲-بوتانول، با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای اثر مثبتی داشت. در هر دو بررسی با افزایش دما و سرعت روبش، بهبود جریان پیک اکسایش مشاهده گردید. در روش کرونو آمپرومتری جریان اکسایشی بالای الکتروود  $CC/GO/CoO/Au$  مشاهده شد و از نظر پایداری، الکتروکاتالیست موثری نسبت به سایر الکتروودها ارزیابی شد. نتایج کرونو پتانسیومتری نشان داد که الکتروودهای  $CC/GO/CoO/Au$  و  $CC/GO/MnO/Au$  قابلیت مقاومت بالایی نسبت به الکتروود  $CC/GO/Au$  در برابر عوامل مسموم کننده داشتند و دارای پاسخ دهی نزدیک به هم بودند. نتایج حاصل از بررسی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که هر سه الکتروود مورد استفاده دارای رفتار امپدانس و سرعت الکترواکسایش خوبی بودند و نیز از قابلیت تحمل خوبی در برابر مسموم شدگی برخوردار بودند.

- [1] Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. *Chem. Rev.* 2011, 111, 3577–3613.
- [2] Montoya, J. H.; Seitz, L. C.; Chakthranont, P.; Vojvodic, A.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K. *Nat. Mater.* 2016, 16, 70–81.
- [3] Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N. *Nat. Mater.* 2016, 16, 16–22.
- [4] Lowy, D.; Jitaru, M. In *Electrochemically Enabled Sustainability*; CRC Press: Boca Raton, 2014; Vol. 189, pp 1–54.
- [5] Jhong, H.-R. “Molly”; Ma, S.; Kenis, P. J. *Curr. Opin. Chem. Eng.*
- [6] Li YS, Zhao TS. A high-performance integrated electrode for anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:7707e13.
- [7] Prabhuram J, Manoharan R. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. *J Power Sources* 1998;74:54e61.
- [8] Shen SY, Zhao TS, Xu JB. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:12911e7.
- [9] Xu CW, Shen PK. Electrochemical oxidation of ethanol on PteCeO<sub>2</sub>/C catalysts. *J Power Sources* 2005;142:27e9.
- [10] Spendelow JS, Wieckowski A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9:2654e75.
- [11] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources* 105 (2002) 283.
- [12] S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu, Y.S. Li, Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 1001.
- [13] C. Xu, Z. Tian, Z. Chen, S.P. Jiang, Pd/C promoted by Au for 2-propanol electrooxidation in alkaline media, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) ۲۴۶.
- [14] A. Heinzl, V.M. Barragan, A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 84 (1999) 70.
- [15] D.X. Cao, S.H. Bergens, A direct 2-propanol polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 12

- [16] Li GC, Pickup PG. Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode. *J Power Sour* 2006;161:256e63.
- [17] Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J Power Sour* 2007;170:1e12.
- [18] Hu F, Chen C, Wang Z, Wei G, Shen PK. Mechanistic study of ethanol oxidation on PdNiO/C electrocatalyst. *Electrochim Acta* 2006;52:1087e91.
- [19] Camara GA, Iwasita T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. *J Electroanal Chem* 2005;578:315e21.
- [20] Rousseau S, Coutanceau C, Lamy C, Le´ger J-M. Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. *J Power Sour* 2006;158:18e24.
- [21] Zheng HT, Li Y, Chen S, Shen PK. Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation. *J Power Sour* 2006;163:371e5.
- [22] Razmi H, Habibi E, Heidari H. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles. *Electrochim Acta* 2008;53: 8178e85.
- [23] Gun G, Tsionsky M, Lev O. Voltammetric studies of composite ceramic carbon working electrodes. *Anal Chim Acta* 1994;294:261e70.
- [24] Cullity BD. *Elements of X-ray diffraction*. San Francisco: Addison-Wesley; 1978. p. 102.
- [25] Singh RN, Singh A, Anindita. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions. *Carbon* 2009; 47:271e8.
- [26] Tremiliosi-Filho G, Dall’Antonia LH, Jerkiewicz G. Growth of surface oxides on gold electrodes under well-defined potential, time and temperature conditions. *J Electroanal Chem* 2005;578:1e8.
- [27] Su L, Jia W, Schempf A, Lei Y. Palladium/titanium dioxide nanofibers for glycerol electrooxidation in alkaline medium. *Electrochem Commun* 2009; 11:2199-202.
- [28] Kahyaoglu A, Benden B, Lamy C. Oxydation electrocatalitique du glycerol sur electrodes do´ r et de platine en milieu aqueux. *Electrochim Acta* 1984; 29:1489e92.
- [29] Feng Y, Yin W, Li Z, Huang C, Wang Y. Ethylene glycol, 2- propanol electrooxidation in alkaline medium on the ordered intermetallic PtPb surface. *Electrochim Acta* 2010;55: 6991e9.
- [30] He Q, Chen W, Mukerjee S, Chen S, Laufekc F. Carbonsupported PdM (M  $\frac{1}{4}$  Au and Sn) nanocatalysts for the electrooxidation of ethanol in high pH media. *J Power Sour* 2009;187:298e304.
- [31] Gloaguen F, Leger JM, Lamy C. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinumnanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates. *J Appl Electrochem* 1997; 27:1052e60.
- [32] Fujiwara N, Friedrich KA, Stimming U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *J Electroanal Chem* 1999;472:120e5.

- [33] Pauling L. General chemistry. New York: Freeman; 1970. p. 100.
- [34] Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical methods. New York: Wiley; 2001. p. 92.
- [35] Hitmi H, Belgsir EM, Le'ger JM, Lamy C, Lenza R. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. *Electrochim Acta* 1994; 39:407e15.
- [36] Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical methods. New York: Wiley; 2001. p. 209.
- [37] Arvia AJ, Salvarezza RC. Progress in the knowledge of irregular solid electrode surfaces. *Electrochim Acta* 1994; 39: 1481e94.
- [38] Solla-Gullón J, Vidal-Iglesias FJ, López-Cudero A, Garnier E, Feliu JM, Aldaz A. Shape-dependent electrocatalysis: methanol and formic acid electrooxidation on preferentially oriented Pt nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys* 2008; 10: 3689e98.
- [39] Diaz V, Ohanian M, Zinola CF. Kinetics of methanol electrooxidation on Pt/C and PtRu/C catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35:10539e46.
- [40] Yeo, B. S.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 8394–8400.
- [41] Seitz, L. C.; Hersbach, T. J. P.; Nordlund, D.; Jaramillo, T. F. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 4178–4183.
- [42] Frydendal, R.; Busch, M.; Halck, N. B.; Paoli, E. A.; Krtil, P.; Chorkendorff, I.; Rossmeisl, J. *ChemCatChem* 2015, 7, 149–154.
- [43] Ng, J. W. D.; García-Melchor, M.; Bajdich, M.; Chakthranont, P.; Kirk, C.; Vojvodic, A.; Jaramillo, T. F. *Nat. Energy* 2016, 1, 16053.
- [44] Görlin, M.; Ferreira de Araújo, J.; Schmies, H.; Bernsmeier, D.; Dresch, S.; Gliech, M.; Jusys, Z.; Chernev, P.; Kraehnert, R.; Dau, H.; Strasser, P. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 2070–2082.
- [45] Klaus, S.; Trotochaud, L.; Cheng, M.-J.; Head-Gordon, M.; Bell, A. T. *ChemElectroChem* 2016, 3, 66–73.
- [46] Gorlin, Y.; Chung, C.; Benck, J. D.; Nordlund, D.; Seitz, L.; Weng, T.; Sokaras, D.; Clemens, B. M.; Jaramillo, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4920–4926.
- [47] Frydendal, R.; Seitz, L. C.; Sokaras, D.; Weng, T.-C.; Nordlund, D.; Chorkendorff, I.; Stephens, I. E. L.; Jaramillo, T. F. *Electrochim. Acta* 2017, 230, 22–28.
- [48] Sayeed, M. A.; Herd, T.; O'Mullane, A. P. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 991–999.
- [49] Zou, S.; Burke, M. S.; Kast, M. G.; Fan, J.; Danilovic, N.; Boettcher, S. W. *Chem. Mater.* 2015, 27, 8011–8020.
- [50] Lu, X.; Ng, Y. H.; Zhao, C. *ChemSusChem* 2014, 7, 82–86.
- [51] Lu, A.; Peng, D. L.; Chang, F.; Skeete, Z.; Shan, S.; Sharma, A.; Luo, J.; Zhong, C. *J. ACS.*

## **Abstract:**

Current estimations about energy resources with high production rate have been extensively confirmed their depletion in recent years. Fuel cell is an apparatus that changes chemical energy obtained from fuel and oxidant into electricity on the surface of a suitable electro catalysts. Special attention has been paid to the development of alcohol fuel cells in recent decades. Methanol with a low cost, convenient manipulation, and relatively high energy density has been considered as an appropriate fuel for direct alcohol fuel cells (DAFC), but these class of fuel cells possess such problems as toxicity, low activity and efficiency, and having precious platinum catalyst. The aforementioned problems have limited the application of direct alcohol fuel cells and researchers have been stimulated to utilize the other alcohols such as ethanol and 2-propanol in fuel cells, which don't have the drawbacks of primary alcohols. This study is aimed to prepare anodic electro catalysts based on gold nanoparticles and investigate the improving effect of other metal oxide nano structures e.g. Cobalt oxide, Manganese oxide, Tungsten oxide on increasing the electro catalytic activity of gold nanostructures toward oxidation of isomeric alcohol, 2-butanol. It should be noticed that the comparison investigations about electrochemical performance of these nanostructures have been outstretched using cyclic voltametry (CV), chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy, and chrono potentiometry. All of the conditions involved in oxidation reaction such as temperature, scan rate, and the amount oxidant have also been optimized during electro oxidation process. In order to characterize the prepared electro catalysts in the terms of their structure and morphologies, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were utilized in present study. Eventually, it can be concluded that the employed nano electro catalysts have a superior stability and activity toward oxidation of 2-butanol and they can be utilized as anode in isomeric alcohol fuel cells.

**Keywords:** Alcoholic Fuel cell, Oxide Nanostructures, Gold, Isomeric Alcohol, Electrooxidation.



**Urmia University**

**Faculty of Science  
Nanotechnology Research Centre**

**A thesis submitted to the Graduate Studies Office in partial fulfillment of the  
requirement for the degree of Master of Science in nanochemistry**

**Title**

**Synthesis and Characterization of Some Gold-Based Nano Electrocatalysts for Use in  
Isomeric Alcoholic Fuel Cells**

**Under Supervision of  
Dr. Esmaeil Habibi**

**By  
Faraz Valipour**

**April , 2019**

**All copyrights reserved for Urmia University**