

تهیه الکتروشیمیایی لایه الکتروکاتالیستی نانوذرات پلاتین الکترو پیل سوختی

پلیمری و ارزیابی فعالیت الکتروکاتالیستی آن در واکنش کاهش اکسیژن

سید احمد مظفری^{۱*}، منوچهر بهمنی^۲، پرستو مهدیان^۲ و رضا رحمانیان^۱^۱ آزمایشگاه نانو فناوری و لایه نازک، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران
^۲ دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۲/۲۷

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۲۶

چکیده:

پیل‌های سوختی ابزارهای الکتروشیمیایی برای تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی موجود در سوخت به الکتریسیته با کارایی بالا هستند. در میان انواع پیل‌های سوختی، پیل سوختی الکترولیت پلیمری جزء مهمترین پیل‌های سوختی محسوب می‌شود که قلب سیستم آنها الکترودهای حاوی ذرات پلاتین با خاصیت الکتروکاتالیستی می‌باشد. از آنجایی که تهیه لایه‌های الکتروکاتالیستی پلاتین با توزیع یکنواخت از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد در پروژه حاضر تهیه لایه‌های الکتروکاتالیستی با توزیع یکنواخت پلاتین و سایز مناسب ذرات پلاتین مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفت. در این تحقیق نانو ذرات پلاتین به عنوان لایه الکتروکاتالیستی پیل سوختی توسط روش لایه نشانی الکتروشیمیایی در شرایط متفاوت بر روی کاغذ کربنی، پوشش دهی و حالت بهینه بدست آمد. از روش اولتراسونیک با استفاده از امواج صوتی به منظور دستیابی به حداکثر هسته زایی جهت لایه نشانی پلاتین استفاده گردید. نتایج این آزمایش نشان از فرایند هسته زایی بیشتر در مقابل مرحله رشد ذرات دارد. سپس به منظور بررسی ساختاری و ریزساختاری الکتروکاتالیست‌های سنتز شده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) استفاده شد. تصاویر الکترونی به دست آمده بیانگر پراکندگی یکنواخت نانو ذرات با سایزی متفاوت با توجه به شرایط لایه نشانی بر روی پایه کربنی است. از آنالیز EDX به منظور تأیید حضور پلاتین در لایه کاتالیست استفاده شد. سپس برای بررسی میزان بارگذاری کاتالیست پلاتین از تکنیک آنالیز ICP بهره برده شد. نتایج بدست آمده از تست‌های ارزیابی الکتروشیمیایی بیانگر کارایی مناسب سطوح کاتالیستی، به عنوان الکتروکاتالیست، در واکنش کاهش اکسیژن، در سیستم سه الکترودی می‌باشد.

واژگان کلیدی: پیل سوختی الکترولیت پلیمری، الکتروکاتالیست، نانو ذرات پلاتین، واکنش کاهش اکسیژن

۱- مقدمه:

مصرف انرژی نقش مهمی را در تمدن مدرن و زندگی روزمره ما بازی می‌کند که به شدت وابسته به سوزاندن سوخت‌های فسیلی است. یکی از شیوه‌های انتخابی جهت ذخیره منابع فسیلی ارزشمند و حل مشکلات زیست محیطی، توسعه ابزارهای

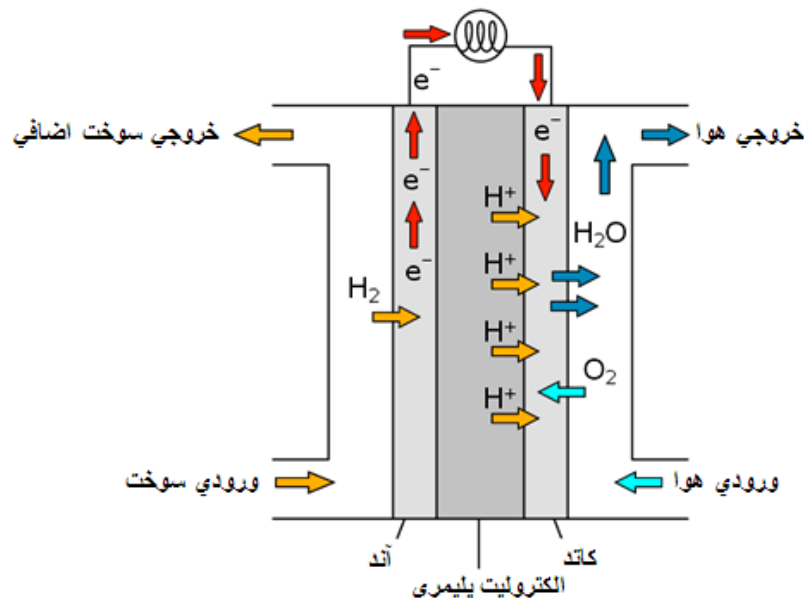
تولید انرژی پاک تر و کارا تر مانند پیل سوختی است. کارایی بالای تولید انرژی و انتشار کم گازهای گلخانه‌ای از ویژگیهای پیل‌های سوختی است. در میان پیل‌های سوختی، پیل سوختی پلیمری به دلیل ویژگی‌هایی که دارد بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در این نوع پیل سوختی مهم ترین و فعال ترین الکتروکاتالیست برای واکنش کاهش اکسیژن، پلاتین می‌باشد. مشکل عمده و اصلی موجود در این پیل‌ها سینتیک پایین واکنش کاهش اکسیژن است که باعث پایین آمدن کارایی آنها می‌گردد. از طرفی برای بالا بردن کارایی، نیازمند مصرف مقدار زیادی پلاتین هستند که با توجه به گران قیمت بودن این فلز نجیب، این کار از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. فعالیت این الکتروکاتالیست به سایز ذرات پلاتین و نحوه پراکندگی آنها بر روی بستر بستگی دارد. برای کاهش میزان مصرف پلاتین معمولاً آن را به صورت نانوذرات رسوب داده شده بر روی بستری هادی با مساحت سطح بالا استفاده می‌نمایند. الگوی توزیع بهینه و سایز ذرات مناسب پلاتین از طریق بکار بردن یک روش تهیه مناسب بر روی یک پایه‌ی ایده آل قابل دست یابی است.

اگرچه پیل سوختی به تازگی به عنوان یکی از راهکارهای تولید انرژی الکتریکی مطرح شده است، ولی تاریخچه آن به قرن نوزده و فعالیت‌های دانشمند انگلیسی به نام ویلیام گرو بر می‌گردد [۱]. در سال ۱۸۳۹ گرو اولین کسی بود که به تأمین جریان الکتریسیته توسط معکوس نمودن واکنش الکترولیز آب پی برد. پنجاه سال بعد نوعی پیل سوختی هوا-زغال سنگ توسط موند و لانگر تهیه شد [۲]. به دنبال این اقدامات، شیمی فیزیکدانهای برجسته ای همچون هابر و نرنست به مطالعات وسیعی در این زمینه پرداختند که به علت نبود مواد مناسب به موفقیتی دست نیافتند [۳]. در سال ۱۹۳۲ باکن با جایگزینی کاتالیست گران قیمت پلاتین با نیکل و همچنین استفاده از هیدروکسید پتاسیم به جای اسید سولفوریک در ماشین ساخته شده توسط موند و لانگر اولین پیل سوختی قلبی را ابداع نمود [۴]. بائر در سال ۱۹۳۳ یک سیستم الکتروشیمیایی را با هیدروکسید پتاسیم به عنوان الکترولیت و هیدروژن به عنوان سوخت پیشنهاد داد که در دمای اتاق کار می‌کرد [۵]. پس از آن از پیل سوختی قلبی در برنامه فضایی آپولو استفاده شد که برای فضاوردان آب آشامیدنی نیز تولید می‌کرد. امروزه شرکت های بزرگی از جمله هوندا و تویوتا تحقیقات خود را بر روی ساخت پیل‌های سوختی تجاری جهت تأمین انرژی خودروها متمرکز کرده اند.

۲- اجزاء پیل سوختی:

همان گونه که گفته شد در میان انواع پیل‌های سوختی، پیل سوختی پلیمری بدلیل حجم و وزن کم، دمای کارکرد پایین و نسبت بالای توان تولیدی توجه زیادی را به خود جلب نموده است. مجموعه الکترود و غشاء مهمترین بخش در میان اجزای پیل سوختی پلیمری می‌باشد که روش ساخت، میزان و نوع مواد بکار رفته در ساخت این مجموعه بطور مستقیم بر روی

عملکرد پیل تاثیر گذار است (شکل ۱). این پیل شامل دو الکترود و یک غشاء حایل بین دو الکترود می‌باشد. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد، دو نوع واکنش الکتروشیمیایی در سطح الکترود یک پیل سوختی غشایی مبادله کننده پروتون با سوخت هیدروژن رخ می‌دهد. در آند، گاز هیدروژن اکسید شده و به پروتون‌ها و الکترون‌ها تبدیل می‌شود. الکترون‌ها نمی‌توانند از غشاء عبور کنند و از طریق مدار خارجی به سمت کاتد می‌روند. در کاتد الکترون‌ها و پروتون‌ها با اکسیژن وارد شده از بخش کاتدی ترکیب گشته و تولید آب، الکتروسیته و گرما می‌کنند. کاتالیست‌های برپایه پلاتین، به طور گسترده در الکترودهای آندی جهت اکسیداسیون هیدروژن بکار می‌روند. لایه کاتالیست در تماس مستقیم با غشاء و لایه نفوذ گازی می‌باشد و به عنوان لایه فعال نیز نامیده می‌شود. لایه کاتالیست معمولاً شامل فلز پلاتین با پایه کربنی (به عنوان بهترین کاتالیست پیل های سوختی پلیمری) یا آلیاژهای آن به همراه محلول تفلون (PTFE) و یا نفیون می‌باشد.



شکل ۱. شماتیک پیل سوختی الکترولیت پلیمری.

۳- روش‌های سنتز الکتروکاتالیست‌های پلاتین و آلیاژهای آن

برای تهیه Pt/C و آلیاژهای آن از روش‌های مختلفی استفاده می‌گردد که متداول ترین آنها احیای الکتروشیمیایی و شیمیایی محلول حاوی نمک‌های فلزی و پلاتین می‌باشد. نتایج به دست آمده از این روش‌ها به دلیل اختلاف در عامل کاهنده و نحوه کاهش، متفاوت است [۶]. در اینجا به چند روش مرسوم اشاره می‌گردد:

- ۱- احیاء با معرف NaHSO_3 ، ۲- احیاء با اسید فرمیک، ۳- احیاء با اتیلن گلیکول یا روش احیای الکلی، ۴- احیاء با فرمالدهید، ۵- احیاء با سدیم بوروهیدرید، ۶- استفاده از امواج ریزموج، ۷- روش کند و پاش مغناطیسی، ۸- روش الکتروشیمیایی.

رسوب گذاری الکتروشیمیایی برای نشان دادن نانوذرات پلاتین و دیگر نانوذرات روی دسته‌های گوناگونی از بسترها نظیر الکتروُد کربن شیشه، نانولوله‌های کربنی و کربن سیاه بر پایه پلی آنیلین مورد استفاده قرار می‌گیرد. نشان دادن الکتروشیمیایی در سطح مشترک یک بستر که از نظر الکتریکی هادی است و یک محلول الکترولیت حاوی نمک فلزی اتفاق می‌افتد. پنج مرحله برای نشان دادن الکتروشیمیایی فلزات وجود دارد [۷]: ۱- انتقال یون‌های فلزی موجود در محلول به سطح الکتروُد، ۲- انتقال الکترون، ۳- تشکیل اتم فلزی از طریق جذب سطحی، ۴- هسته زایی و رشد ذرات فلزی به صورت دو بعدی یا سه بعدی و ۵ - رشد سه بعدی فاز فلزی. اگر فرایند رشد بعد از مرحله ۴ متوقف شود، کاتالیست‌های با ابعاد نانو تولید می‌شوند و اگر فرایند رشد ادامه پیدا کند در انتها منجر به تشکیل فیلم‌های فلزی می‌شود.

۴- مراحل آماده سازی و ساخت الکتروُد پیل سوختی:

۴-۱- ساخت الکتروُد نفوذگازی

الکتروُد‌های نفوذگازی تهیه شده در این تحقیق از نوع الکتروُد‌های سه لایه هستند که شامل ورقه کربنی هیدروفوب شده، لایه نفوذی گاز رسان و لایه کاتالیست فلز پلاتین می‌باشد.

۴-۱-۱- آماده سازی کربن کاغذی

در مرحله اول برای تهیه الکتروُد‌های نفوذگازی باید لایه نفوذگازی را آماده کرده و سپس بر روی آن لایه کاتالیست را قرار داد. در تهیه لایه نفوذگازی از ورقه‌های کربنی هیدروفوب شده ساخت شرکت Electrochem استفاده گردید. به منظور اطمینان از تمیز بودن سطح ورقه‌ها از هر گونه آلودگی و چربی، پس از برش دادن ورقه‌ها در اندازه‌ی مورد نظر ابتدا آنها را در آب دیونیزه به مدت ۳۰ دقیقه قرارداده و به علت هیدروفوب بودن ورقه‌ها، محتویات را به شدت تکان داده و با یک قلم‌موی تمیز سطح آن پاک می‌گردد. سپس ورقه‌ها را از آب دیونیزه بیرون آورده و درون استن به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده و محتویات مجدداً تکان داده می‌شود. پس از آن سطح کربن کاغذی با قلم‌مو تمیز گردیده و در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود تا کاملاً خشک شود [۸].

۴-۱-۲- ساخت لایه نفوذ

به منظور حذف آلودگی‌های احتمالی نظیر گونه‌های چربی یا مواد آلی از کربن ولکان، قبل از استفاده از آن به مدت سه ساعت تحت اتمسفر نیتروژن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره لوله ای تحت اتمسفر نیتروژن حرارت داده می‌شود [۹]. ۱۰ میلی گرم کربن ولکان را درون یک کروزه کوچک وزن نموده و به آن ۷/۱ میلی گرم محلول تفلون ۶۰٪ وزنی اضافه می‌گردد. سپس به محتویات کروزه ۲ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۲ میلی‌لیتر ایزوپروپیل الکل و یک یا دو قطره گلیسیرین اضافه

می‌گردد. برای یکنواخت شدن تفلون در کربن ولکان، مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک با توان ۸ وات قرار داده می‌شود. جوهر حاصله را در داخل آون ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرارداده تا غلیظ شده و با استفاده از یک قلم‌مو جوهر حاصل بر روی ورقه‌های هیدروفوب کربنی آماده شده منتقل می‌گردد. بعد از هر مرحله اضافه کردن لایه نفوذ آن را در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت قرار داده تا لایه نفوذ خشک شود. با وزن کردن، میزان بارگذاری لایه نفوذ کنترل می‌گردد. پس از به وزن رسیدن لایه نفوذ، کربن کاغذی را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و بعد از این مرحله نیز الکتروود را وزن نموده و در صورت کاهش وزن، مجدداً لایه نفوذ را روی ورقه قرارداده و عملیات حرارتی تکرار می‌گردد. در انتها به منظور پخت تفلون لایه تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار داده می‌شود [۹].

۴-۱-۳- ساخت لایه کاتالسیت

۴-۱-۳-۱- تهیه محلول نمک پلاتین

برای تهیه محلول نمک پلاتین از نمونه جامد هگزا کلروپلاتینیک اسید شش آبه محصول کمپانی مرک استفاده شد. از محلول ۰/۰۰۳ مولار هگزا کلروپلاتینیک اسید برای نشان دادن پلاتین بر روی الکتروود استفاده گردید. برای تهیه محلول مورد نظر مقدار مورد نیاز از نمونه جامد برداشته شده، و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. به این ترتیب محلول زرد رنگی برای لایه نشانی پلاتین تهیه شد.

۴-۱-۳-۲- الکتروودها

قبل از انجام لایه نشانی پلاتین، ابتدا محلول هگزا کلروپلاتینیک اسید ۰/۰۰۳ مولار درون سل لایه نشانی ریخته شد و سپس الکتروود مورد نظر به مدت ۱۵ دقیقه درون محلول نمک پلاتین تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت، در واقع با این عمل محلول نمک پلاتین داخل الکتروود نفوذ نموده و شرایط برای نشان دادن الکتروشیمیایی پلاتین بر روی الکتروود آماده می‌شود.

۴-۱-۳-۳- روش لایه نشانی پلاتین بر روی الکتروودها

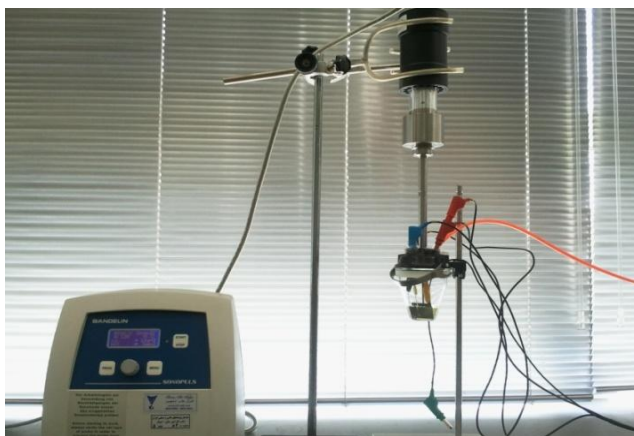
در این تحقیق از دو روش برای لایه نشانی پلاتین بر روی الکتروودها استفاده گردید:

الف) تکنیک ولتامتری چرخه ای

ب) تکنیک ولتامتری چرخه ای همراه با هموژنایزر اولتراسونیک

۴-۱-۳-۳-الف- تکنیک ولتامتری چرخه ای

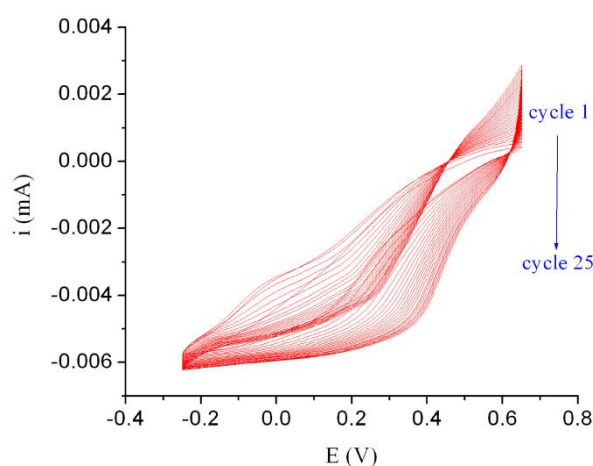
برای انجام فرایند لایه نشانی پلاتین ۲۰ سی سی محلول نمک پلاتین ۰/۰۰۳ مولار تهیه شده به سل الکتروشیمیایی منتقل گردید. کربن کاغذی آماده شده در مرحله قبل به عنوان الکتروکاتالیزور، الکتروکاتالیزور Ag/AgCl به عنوان الکتروکاتالیزور مرجع و سیم پلاتین به عنوان الکتروکاتالیزور کمکی مورد استفاده قرار گرفت. در این روش از محدوده پتانسیل ۰/۶۵ ولت تا ۰/۲۵- ولت با سرعت روبش ۵۰ mV/s استفاده شد و تعداد چرخه‌های لایه نشانی ۵، ۱۰ و ۲۵ تایی بر روی الکتروکاتالیزور کار اعمال گردید.



شکل ۲. لایه نشانی الکتروشیمیایی کاتالیست پلاتین با بکارگیری پروب اولتراسونیک در سل الکتروشیمیایی.

۴-۱-۳-۳-ب- تکنیک ولتامتری چرخه‌ای همراه با هموژنالیزر اولتراسونیک

پس از آماده سازی مجدد محلول، الکتروکاتالیزور و سل لایه نشانی، محدوده پتانسیل از ۰/۶۵ ولت تا ۰/۲۵- ولت با سرعت روبش ۵۰ mV/s اعمال گردید. همزمان با اعمال پتانسیل، به وسیله پروب اولتراسونیک (شکل ۲) محلول لایه نشانی را همگن نموده که این امر به کاهش اندازه ذرات پوشش دهی کمک می‌نماید.



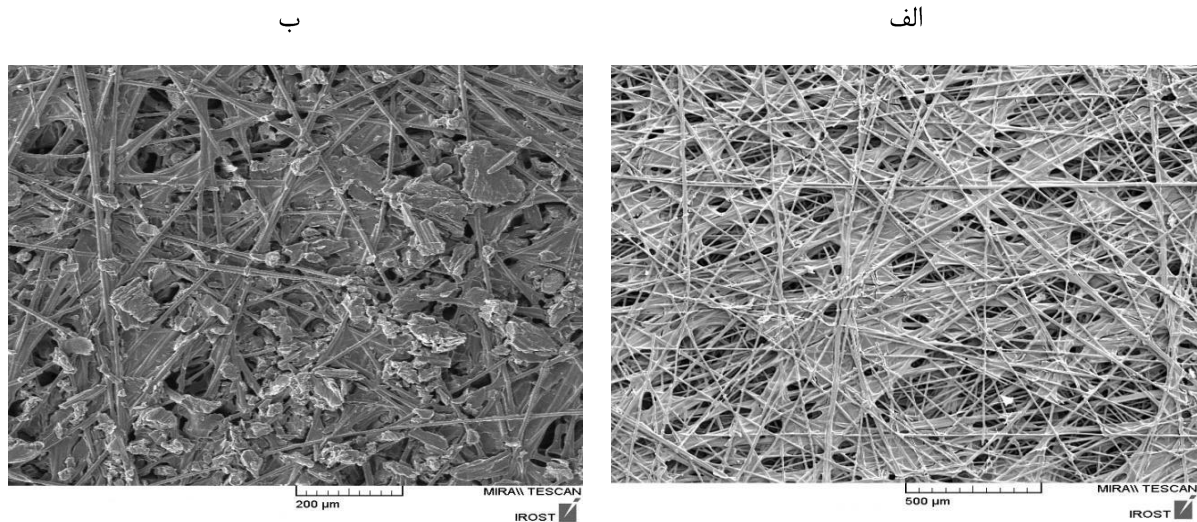
شکل ۳. منحنی لایه نشانی پلاتین بر روی پایه کربنی (۲۵ چرخه) در محدوده پتانسیل ۰/۶۵ تا ۰/۲۵- ولت نسبت به الکتروکاتالیزور Ag/AgCl تحت اتمسفر گاز نیتروژن و در دمای محیط.

۵- نمودارهای ولتامتری چرخه ای لایه نشانی کاتالیست پلاتین:

به منظور لایه نشانی کاتالیست پلاتین بر روی پایه کربنی از محلول نمک پلاتین و روش ولتامتری چرخه ای با محدوده پتانسیل اعمالی ۰/۶۵ ولت تا ۰/۲۵- ولت نسبت به الکتروود مرجع در دمای محیط و تحت اتمسفر گاز بی اثر نیتروژن استفاده شد. لایه نشانی‌های متعددی با تعداد چرخه‌های متفاوت به منظور تهیه لایه با توزیع یکنواخت و سایز مناسب ذرات پلاتین به کار گرفته شد. سرانجام لایه نشانی با تعداد دور ۲۵ چرخه به عنوان بهینه‌ترین تعداد چرخه انتخاب گردید، که نمودار لایه نشانی آن در شکل زیر ارائه می‌گردد.

۶- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM):

با توجه به اینکه تهیه الکتروکاتالیست پلاتین در ابعاد نانو مورد نظر بوده و از طرفی هدف اصلی کار کاهش میزان بارگذاری پلاتین و کاهش ابعاد پلاتین بارگذاری شده می‌باشد، لذا می‌بایستی پوشش دهی و نشست پلاتین روی سطح با تکنیک‌های تصویربرداری در ابعاد نانو نظیر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد. به منظور بررسی سطوح کربن کاغذی، لایه نفوذ گازی و الکتروکاتالیست‌های سنتز شده تصاویر میکروسکوپ الکترونی آنها پس از پوشاندن سطح با لایه نازکی از طلا گرفته شده است.



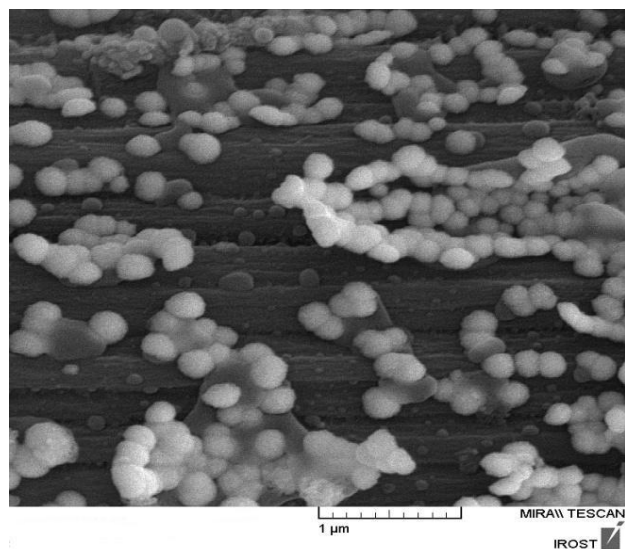
شکل ۴ الف. تصویر SEM از کربن کاغذی و ب. تصویر SEM از کربن کاغذی پوشیده شده با کربن ولکان (لایه نفوذ گازی).

۶-۱- تصاویر کربن کاغذی و لایه نفوذ گازی

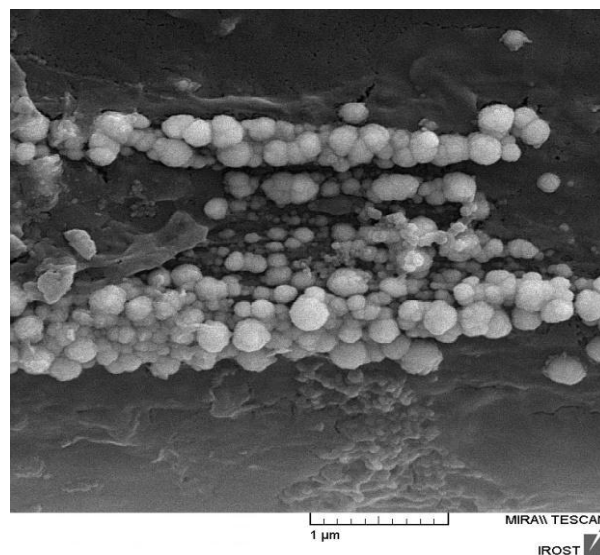
شکل ۴ الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کربن کاغذی را در مقیاس میکرونی نشان می‌دهد. وضعیت درهم تنیدگی الیاف که یک شبکه سه بعدی جهت نفوذ گاز را فراهم می‌نماید به خوبی در شکل نشان داده شده است. سطح روی کربن

کاغذی محل نشانیدن ذرات پلاتین جهت فعالیت الکتروکاتالیستی می باشد که قبل از نشانیدن پلاتین با کربن ولکان پوشیده می شود (شکل ۴ ب).

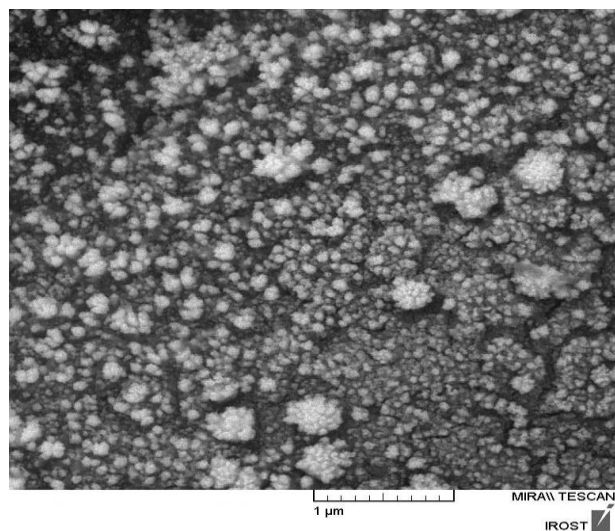
ب



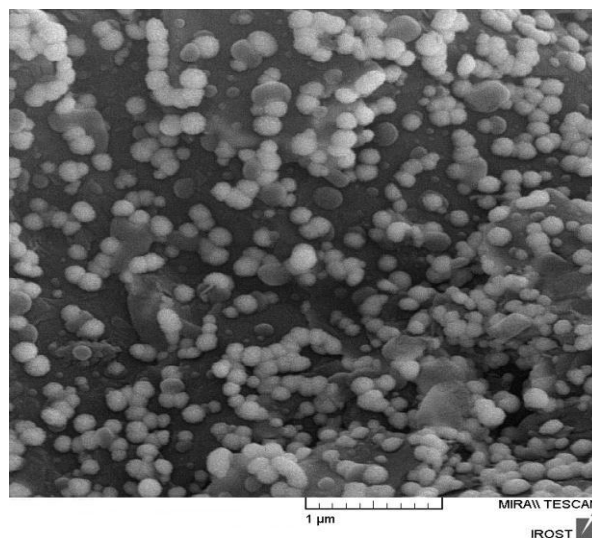
الف



ت



پ



شکل ۵. تصاویر SEM از پلاتین لایه نشانی شده با تکنیک ولتامتری چرخه ای الف. ۵ چرخه، ب. ۱۰ چرخه، پ. ۲۵ چرخه و ت. ۲۵ چرخه در حضور پروب اولتراسونیک.

۶-۲- تصاویر پلاتین لایه نشانی شده به روش ولتامتری چرخه ای

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پلاتین لایه نشانی شده با تکنیک ولتامتری چرخه ای در ۵ چرخه را در مقایسه با شکلهایی که در آنها با ۱۰ و ۲۵ چرخه ولتامتری لایه نشانی پلاتین صورت گرفته است نشان می دهد. متوسط ابعاد بدست

آمده برای ذرات پلاتین لایه نشانی با تکنیک ولتامتری چرخه ای در ۵ چرخه به کمک نرم افزار Measurement تصاویر ۱۱۵ نانومتر را نشان می‌دهد. این مقادیر برای ۱۰ و ۲۵ چرخه ولتامتری ۱۲۵ و ۱۴۰ نانومتر می‌باشد. مقایسه ابعاد ذرات پلاتین لایه نشانی شده در هر ۳ روش ولتامتری چرخه ای نشان می‌دهد که با افزایش تعداد چرخه‌های ولتامتری افزایش میزان بارگذاری پلاتین نشانده شده روی سطح و همچنین رشد ابعاد ذرات پلاتین صورت می‌گیرد. در ادامه از روش اولتراسونیک که با استفاده از امواج صوتی مانع از تجمع ذرات و کلوخه شدن آنها می‌گردد و همچنین به عنوان یک روش مناسب برای هموژن‌سازی ذرات نانو به کار می‌رود به منظور دستیابی به حداکثر هسته زایی جهت لایه نشانی پلاتین استفاده گردید. شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی از پلاتین لایه نشانی شده با تکنیک ولتامتری چرخه ای در ۲۵ چرخه را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل ۵ قابل مشاهده است متوسط سایز ذرات پلاتین لایه نشانی شده کاهش یافته و متوسط ابعاد ۶۵ نانومتر را نشان می‌دهد. همزمان با کاهش سایز ذرات، توزیع مناسب تر ذرات بر روی کل سطح به خوبی نشان داده شده است. اختلاف بین تصویر میکروسکوپ الکترونی پلاتین لایه نشانی شده در حضور و عدم حضور پروب اولتراسونیک به خوبی نقش یک عامل بیرونی را به عنوان همزن و یکنواخت کننده توزیع ذرات طی فرآیند لایه نشانی بر روی بستر هدف نشان می‌دهد. از آنجایی که در قیاس بین دو مرحله هسته زایی و رشد هسته، میزان هسته زایی بیشتر منجر به دستیابی به ذرات کوچکتر پلاتین و در نهایت بارگذاری کمتر پلاتین می‌گردد لذا پروب اولتراسونیک نقش مهمی را ایفا می‌کند.

۷- تکنیک‌های ارزیابی الکتروشیمیایی:

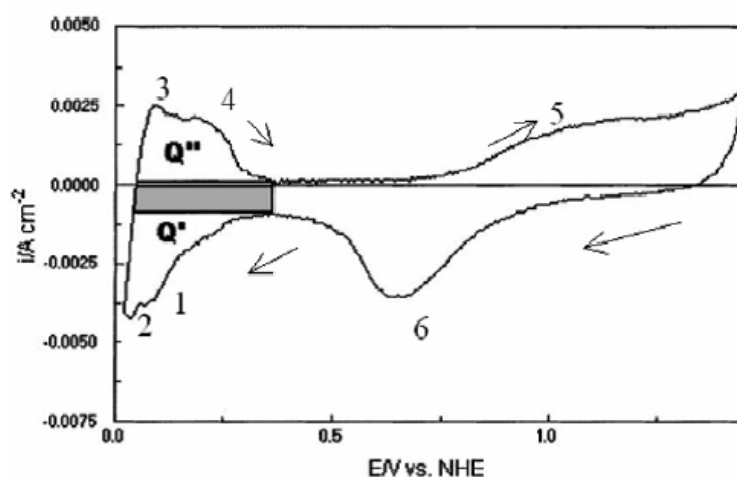
به منظور بررسی کارایی و عملکرد الکتروکاتالیست‌های سنتز شده و الکترودهای نفوذ گازی تهیه شده لازم است تست-های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به کمک یک سیستم سه الکترودی انجام شود. در این سیستم از الکتروده Ag/AgCl حاوی KCl اشباع به عنوان الکتروده مرجع، سیم پلاتینی به عنوان الکتروده کمکی و الکتروده نفوذ گازی به عنوان الکتروده کار استفاده گردید.

۷-۱- تکنیک ولتامتری چرخه‌ای

اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد ترمودینامیک فرایندهای اکسیداسیون-احیاء و سینتیک واکنش‌های انتقال الکترون ناهمگن برای جذب شیمیایی می‌دهد. با ولتامتری چرخه ای می‌توان مساحت سطح الکتروشیمیایی (ECSA, m^2/g) الکتروکاتالیست‌ها را در یک سیستم سه الکترودی اندازه گیری کرد [۱۰]. شکل ۶ منحنی ولتامتری چرخه ای Pt/C را نشان می‌دهد. پیک‌های شماره یک و دو به ترتیب مربوط به الکتروکاتالیست هیدروژن روی سطح کریستال‌های Pt می‌باشند. الکتروکاتالیست را می‌توان به صورت رابطه زیر بیان کرد:



پیک‌های شماره سه و چهار به ترتیب مربوط به الکترو وا جذب هیدروژن روی سطح کریستال‌های Pt می‌باشند و می‌توان آن را به صورت زیر نمایش داد:



شکل ۶. منحنی ولتاموگرام الکتروکاتالیست Pt/C در اسید سولفوریک ۲ مولار.

Q' و Q'' نشان دهنده مقدار بار مبادله شده در جذب و وا جذب هیدروژن روی جایگاه‌های پلاتین می‌باشد. قسمت هاشور زده بار لایه دوگانه الکترونیکی را نشان می‌دهد [۱۰]. پیک شماره پنج نشان دهنده اکسیداسیون سطح پلاتین است. این واکنش به صورت زیر است:



پیک شماره شش نشان دهنده احیای اکسید پلاتین است که به صورت زیر بیان می‌گردد:



مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی لایه الکتروکاتالیست را می‌توان با استفاده از فرمول زیر محاسبه کرد [۱۱]:

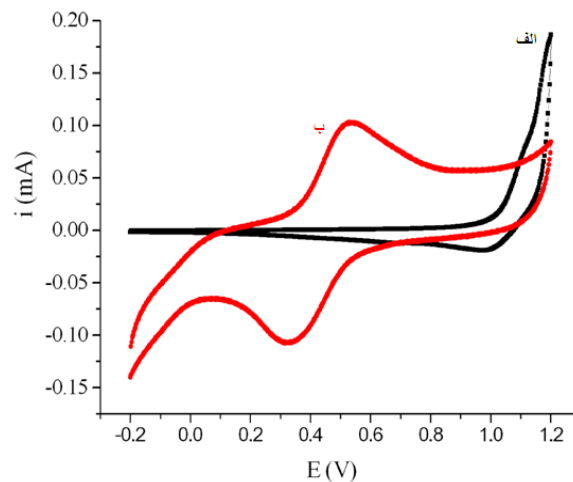
$$\text{ECSA} = \frac{Q_H}{L_{\text{Pt}} Q_F} \times 10^{-4} \quad (7)$$

پارامتر Q_H در معادله ۷ مقدار بار لازم برای وا جذب یا جذب هیدروژن روی کاتالیست می‌باشد و واحد آن میلی کولن است. پارامتر L_{Pt} میزان بارگذاری پلاتین روی لایه نفوذ بر حسب گرم می‌باشد و پارامتر Q_F مقدار بار لازم برای وا جذب هیدروژن

است که مقدار آن ۰/۲۱ میلی کولن بر سانتی متر مربع می‌باشد [۱۱]. از این آزمون برای بدست آوردن مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست با توجه به مقدار مساحت سطح زیر پیک مربوط به ناحیه واجذب هیدروژن در محدوده صفر تا ۰/۴ ولت استفاده می‌شود. در بعضی از منابع از روی میانگین مساحت سطح زیر پیک مربوط به جذب و واجذب هیدروژن، مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی را محاسبه می‌کنند [۱۱]. در عمل قبل از شروع آزمایش به محلول الکترولیت اسید سولفوریک ۲ مولار به مدت ۳۰ دقیقه گاز نیتروژن دمیده می‌شود تا اکسیژن محلول الکترولیت کاملاً حذف شود و در غیاب اکسیژن با روبش نمودن پتانسیل، سطح الکتروود تازه شده و آلودگی‌های احتمالی و گونه‌های اکسیدی پلاتین موجود در سطح حذف می‌شود. پس از اشباع شدن محلول با گاز نیتروژن، تعداد ۲۵ چرخه از ولتاژ ۱/۲ تا -۰/۲ ولت نسبت به الکتروود مرجع با سرعت ۵۰ mV/s روبش شد. نتایج حاصل از ولتامتری چرخه ای کربن کاغذی، لایه نفوذ گازی و الکتروود لایه نشانی شده با نانوذرات پلاتین ارائه شده است.

۷-۱-۱- بررسی نتایج حاصل از ولتامتری چرخه ای کربن کاغذی و لایه نفوذ گازی

شکل ۷ الف نمودار ولتامتری چرخه ای کربن کاغذی را از پتانسیل ۱/۲ تا -۰/۲ ولت در الکترولیت اسید سولفوریک ۲ مولار نشان می‌دهد. عدم حضور پیک اکسید و احیاء در نمودار ولتامتری بیانگر عدم فعالیت الکتروکاتالیستی کربن کاغذی می‌باشد. در واقع کربن کاغذی در نقش پایه‌ای مناسب برای الکتروکاتالیست می‌باشد.

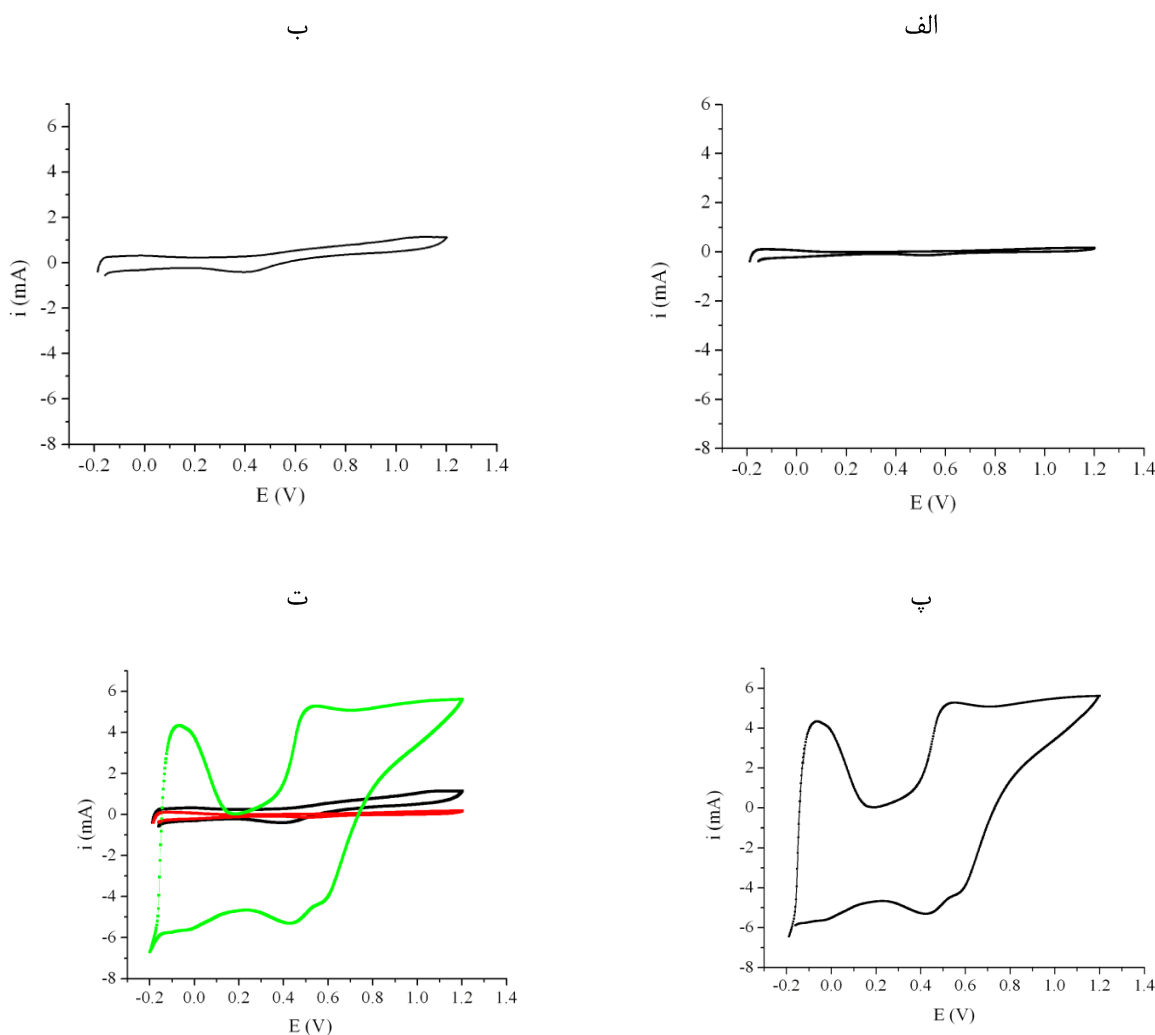


شکل ۷ الف. منحنی ولتامتری چرخه ای کربن کاغذی و ب. منحنی ولتامتری چرخه ای لایه نفوذ گازی در پتانسیل ۱/۲ تا -۰/۲ ولت نسبت به الکتروود Ag/AgCl تحت اتمسفر گاز نیتروژن و دمای محیط.

افزایش کربن ولکان به سطح لایه کربن کاغذی موجب افزایش هدایت الکتریکی کربن کاغذی می‌گردد. کربن ولکان قابلیت تبادل الکترونی و افزایش هدایت سطح را دارد. رفتار اکسید و احیاء غیر کاتالیتیکی کربن ولکان در مقابل جریان حاصل از رفتار الکتروکاتالیستی پلاتین چندان قابل ملاحظه نبوده و قابل نظر می‌باشد (شکل ۷ ب).

۷-۱-۲- بررسی نتایج حاصل از ولتامتری چرخه ای الکترودهای کاتالیستی پلاتین

همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده پلاتین شده لایه نشانی شده روی سطح الکتروود منجر به افزایش تبادل الکترونی سطح و افزایش فعالیت کاتالیستی آن می‌گردد.

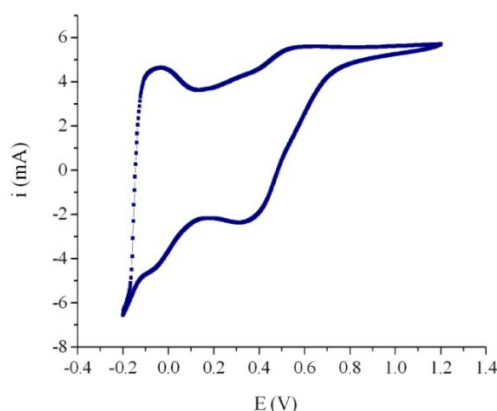


شکل ۸. منحنی ولتامتری چرخه ای الکتروود پلاتین تهیه شده با تکنیک ولتامتری چرخه ای در پتانسیل ۱/۲ تا -۰/۲ ولت نسبت به الکتروود $Ag/AgCl$ در الف. ۵ چرخه، ب. ۱۰ چرخه، پ. ۲۵ چرخه و ت. مقایسه تعداد چرخه‌های متفاوت.

شکل ۸ دارای چند بخش می‌باشد که مهم ترین بخش آن پیک‌های جذب و واجذب هیدروژن روی سطح پلاتین می‌باشد. هرچه میزان سطح زیر پیک‌های مذکور بیشتر باشد نشانگر سطح فعال بزرگتری از الکتروکاتالیست می‌باشد. مقدار سطح فعال

الکتروکاتالیست نیز از محاسبه سطح زیر پیک جذب و واجذب هیدروژن تعیین می گردد. بدیهی است چنانچه پلاتین روی سطح جذب نشده باشد عمل جذب و واجذب هیدروژن نیز صورت نمی گیرد. با افزایش تعداد چرخه های لایه نشانی، میزان پلاتین نشست شده روی سطح افزایش یافته و به تبع آن میزان جذب و واجذب هیدروژن و میزان پیک اکسایش و کاهش مربوط به آن افزایش می یابد. شکل ۸ الف، ب و پ منحنی ولتامتری چرخه ای صفحات پوشیده شده با پلاتین را با چرخه های پوشش دهی ۵، ۱۰ و ۲۵ چرخه نشان می دهد. مقایسه پیکهای جذب و واجذب هیدروژن این صفحات در حضور اسید سولفوریک به خوبی تفاوت لایه نشانی در چرخه های متعدد را نشان می دهد (شکل ۸ ت). ولتاموگرام پیکهای جذب و واجذب هیدروژن برای ۵ و ۱۰ چرخه لایه نشانی مقادیر کمی از جذب و واجذب را نسبت به صفحه لایه نشانی شده با ۲۵ چرخه نشان می دهد. دلیل این تفاوت رفتار افزایش سطح کلی سایتهای بارگذاری شده پلاتین در فرایند ولتامتری چرخشی با ۲۵ چرخه می باشد. مقایسه ابعاد ذرات پلاتین در هر سه روش لایه نشانی با ۵ و ۱۰ و ۲۵ چرخه نشان از توزیع اندازه ذرات و ابعاد ذرات با مقادیر مشابه دارد. اما در ۲۵ چرخه سطح بیشتری از کربن ولکان با پلاتین پوشش داده شده است. به عبارت بهتر در ۲۵ چرخه لایه نشانی میزان هسته های توزیع شده بر روی سطح کربن ولکان در واحد سطح نسبت به ۵ و ۱۰ چرخه لایه نشانی بیشتر می باشد. شکل ۸ ت منحنی ولتامتری چرخه ای الکتروکربنی پوشیده شده با پلاتین با چرخه های متفاوت را به قیاس نشان می دهد. لایه نشانی با چرخه های بیشتر مانند ۱۰۰ و ۲۰۰ چرخه موجب رشد ذرات پلاتین و خارج شدن آنها از ابعاد نانومتری به سمت میکرونی گردید. در این وضعیت علیرغم رشد هسته ها و تجمع یافتن هسته ها ضمن کاهش عملکرد الکتروکاتالیستی لایه، بارگذاری مقادیر زیاد پلاتین مشاهده می گردد که این رفتار مصرف بالای پلاتین را در پی خواهد داشت و به تبع آن هزینه بالاتری را برای تهیه پیل سوختی در بر دارد. با توجه به اینکه لایه نشانی الکترو شیمیایی با ۲۵ چرخه ولتامتری نتایج پیک های جذب و واجذب مناسب و همچنین توزیع مناسب ذرات پلاتین در کل سطح بستر کربنی را نشان داد جهت بهبود لایه نشانی و عملکرد، از فرایند لایه نشانی در ۲۵ چرخه ولتامتری به همراه پروب اولتراسونیک در محلول استفاده گردید (شکل ۹).

همانطور که تصاویر SEM نشان از توزیع خوب ذرات پلاتین در حضور پروب اولتراسونیک دارد منحنی ولتاموگرام جذب و واجذب هیدروژن روی لایه الکتروکاتالیستی پلاتین نیز به خوبی عملکرد این لایه را نشان می دهد.



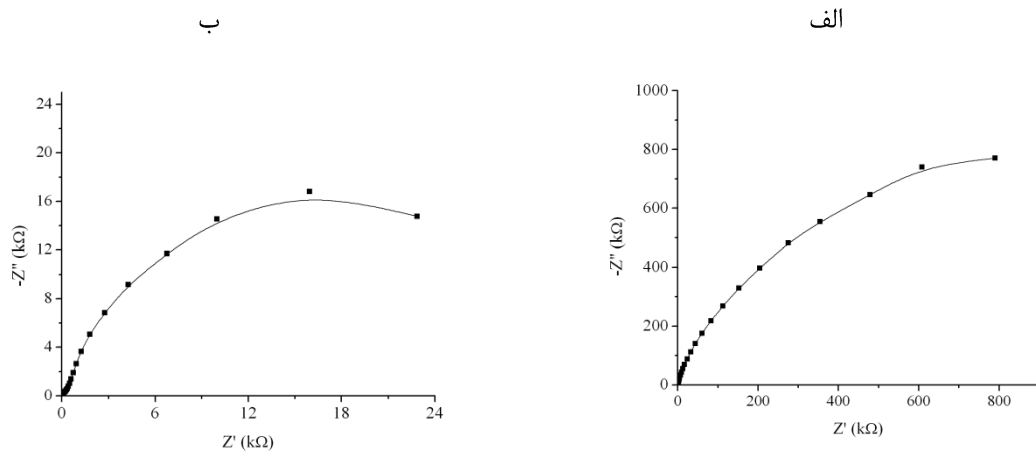
شکل ۹. منحنی ولتامتری چرخه ای الکتروکاتالیست تهیه شده با تکنیک ولتامتری چرخه ای (۲۵ چرخه) در حضور پروپ اولتراسونیک در پتانسیل ۱/۲ تا ۰/۲- ولت نسبت به الکتروکاتالیست $Ag/AgCl$ تحت اتمسفر گاز نیتروژن و دمای محیط..

۲-۷- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

محدوده فرکانسی مورد استفاده در این آزمایش‌ها از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز است. $E_{dc}=0/2$ و دامنه نوسانی ولتاژ در ۵ میلی ولت تنظیم شده که بر روی ولتاژ ثابت قرار گرفته شده است. با ثابت نگه داشتن شرایط آزمایش و تنها تغییر میزان پلاتین پوشش داده شده بر روی سطح مورد نظر میزان سایت‌های در دسترس برای انتقال بار سطحی نیز تغییر می‌نماید که به تبع آن میزان مقاومت سطح و در نتیجه قطر نیم دایره منحنی نایکوئیست طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز تغییر خواهد نمود [۱۸-۱۲]. در این آزمایش از محلول الکترولیت اسید سولفوریک ۲ مولار در دمای محیط استفاده گردید و قبل و حین آزمایش گاز اکسیژن دمیده شد.

۱-۲-۷- بررسی نتایج حاصل از طیف امپدانس کربن کاغذی و لایه نفوذ گازی

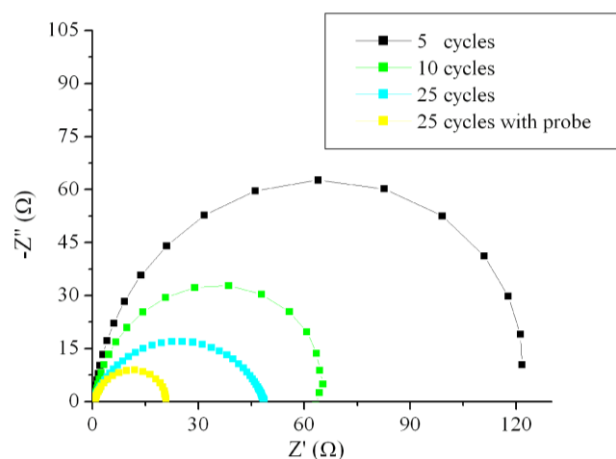
شکل ۱۰ الف منحنی نایکوئیست کربن کاغذی را به تنهایی نشان می‌دهد. میزان مقاومت حقیقی این صفحه که معیاری از انتقال بار آن می‌باشد نشان از مقاومت بالای آن در حد بسیار بیشتر از ۸۰۰ کیلو اهم می‌باشد. شکل ۱۰ ب منحنی نایکوئیست کربن کاغذی پوشیده شده با کربن ولکان را نشان می‌دهد. کاهش مقاومت حقیقی کربن کاغذی از ۸۰۰ به ۲۴ کیلو اهم در حضور کربن ولکان نشان از هادی شدن سطح و افزایش انتقال بار بر روی سطح می‌باشد.



شکل ۱۰ الف. منحنی نایکوئیست کربن کاغذی و ب. لایه نفوذ گازی در ولتاژ ۰/۲ ولت نسبت به الکتروود Ag/AgCl در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز تحت اتمسفر گاز اکسیژن در دمای محیط..

۲-۲-۷- بررسی نتایج حاصل از طیف امیدانس الکترودهای کاتالیستی پلاتین

به منظور بررسی میزان انتقال بار لایه‌های الکتروکاتالیستی پلاتین لایه نشانی شده با ولتامتری چرخه ای در چرخه‌های متعدد و با حضور و عدم حضور پروب اولتراسونیک، منحنی‌های نایکوئیست لایه‌های مذکور تهیه گردید. شکل ۱۱ منحنی نایکوئیست الکترودهای پلاتین تهیه شده به روش ولتامتری چرخه ای با ۵، ۱۰، ۲۵ چرخه و همچنین ۲۵ چرخه با حضور پروب اولتراسونیک را در مقایسه با یکدیگر نشان می‌دهد. میزان مقاومت حقیقی استخراجی برای لایه نشانی Pt با تعداد ۵، ۱۰، ۲۵ چرخه و همچنین ۲۵ چرخه در حضور پروب اولتراسونیک مقاومت انتقال باری معادل ۱۲۰، ۶۵، ۵۰ و ۲۰ اهم بدست می‌آید.

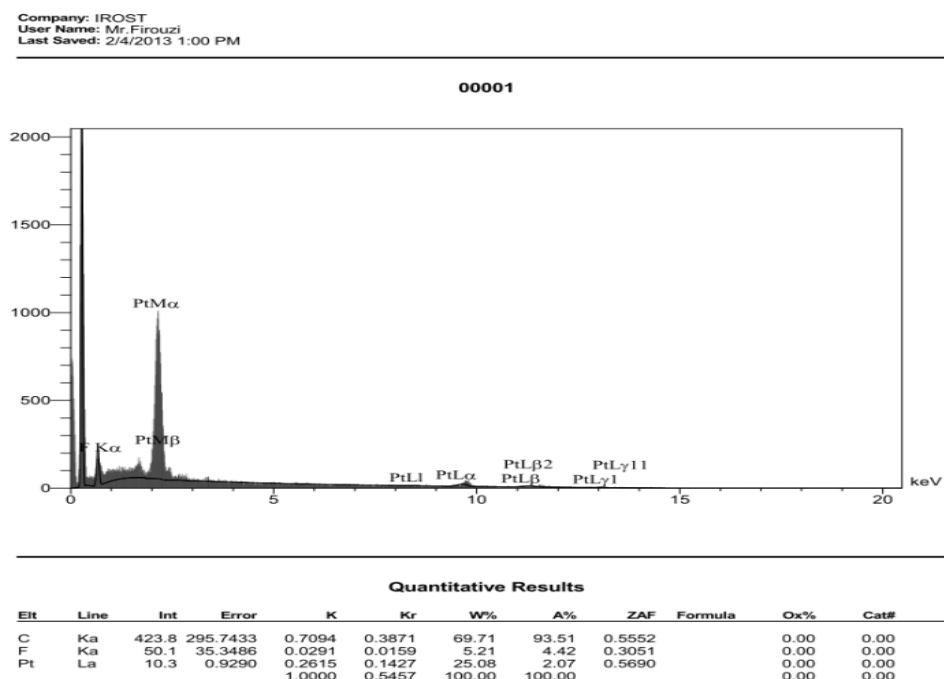


شکل ۱۱. منحنی نایکوئیست الکترودهای پلاتین تهیه شده به روش ولتامتری چرخه ای در ولتاژ ۰/۲ ولت نسبت به الکتروود Ag/AgCl در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز تحت اتمسفر گاز اکسیژن در دمای محیط..

کاهش انتقال بار در سطح لایه الکتروکاتالیست با ۲۵ چرخه پوشش دهی به میزان هسته زایی بیشتر پلاتین روی سطح و تعداد سایتهای فعال پلاتین در واحد سطح بر می‌گردد. بدیهی است به همان نسبتی که میزان پلاتین بارگذاری شده در ۵ و ۱۰ چرخه لایه نشانی کاهش یافته است به همان نسبت میزان انتقال بار سطح نیز کاهش یافته و میزان مقاومت انتقال بار بیشتری روی طیف امیدانس نایکوئیست مشاهده می‌گردد. کمترین مقاومت انتقال بار مربوط به الکتروود تهیه شده به روش ولتامتری چرخه ای در حضور پروب اولتراسونیک می‌باشد که نشانگر اثر هموژناسیون یونهای فلزی در حین فرآیند لایه نشانی و توزیع بهتر ذرات لایه نشانی به همراه کاهش ابعاد آنها می‌باشد.

۸- بررسی نتایج حاصل از آنالیز EDX

نتایج بدست آمده از آنالیز EDX، تایید کننده حضور کاتالیست پلاتین بر روی الکتروودهای کربنی مورد لایه نشانی قرار گرفته شده می‌باشد (شکل ۱۲). به غیر از عنصر Pt حضور عناصر C و F به ورقه‌های کربن و PTFE استفاده شده در تهیه لایه نفوذ گازی مربوط می‌شود.



شکل ۱۲. نمودار آنالیز EDX الکتروود پلاتین تهیه شده با تکنیک ولتامتری چرخه ای (۲۵ چرخه) در پتانسیل ۱/۲ تا ۰/۲- ولت نسبت به الکتروود Ag/AgCl تحت اتمسفر گاز نیتروژن و دمای محیط.

۹- بررسی نتایج حاصل از آنالیز ICP

با استفاده از این تکنیک غلظت عنصر پلاتین در الکتروده تهیه شده به روش ولتامتری چرخه ای با ۲۵ چرخه در حضور پروب اولتراسونیک اندازه‌گیری و مقدار بدست آمده بر حسب میلی‌گرم کاتالیست بارگذاری شده بر واحد سطح 0.25 mg/cm^2 بدست آمد. با استفاده از داده‌های حاصل از میزان بارگذاری پلاتین به روش ICP و محاسبه سطوح زیر پیک Q و Q' در شکل ۶ و با کمک معادله شماره ۷ میزان ECSA برای الکتروده مذکور $15 \text{ m}^2/\text{g}$ محاسبه گردید. مقایسه نتایج با مقادیر ذکر شده در مراجع [۸] نشان از توزیع یکنواخت الکتروکاتالیست پلاتین لایه نشانی شده با میزان بارگذاری مناسب پلاتین در ابعاد نانو می‌باشد.

۱۰- نتیجه گیری:

در این پروژه، هدف اصلی کاهش میزان بارگذاری پلاتین در واحد سطح همراه با حفظ قدرت الکتروکاتالیستی آن می‌باشد. به منظور توصیف الکتروشیمیایی لایه‌های کاتالیستی پلاتین تهیه شده بر بستر کاغذ کربنی دو پارامتر مقایسه‌ای شامل (الف) ارزیابی قدرت کاتالیستی سطح با محاسبه میزان جذب و واجذب هیدروژن به روش ولتامتری چرخه‌ای در محیط اسیدسولفوریک و (ب) محاسبه میزان مقاومت انتقال بار سطح به روش امپدانس اسپکتروسکوپی ملاک عمل قرار گرفت. برای ارزیابی وضعیت ذرات پلاتین لایه نشانی شده از نظر ابعاد، شکل و نحوه توزیع آنها بر واحد سطح از روش میکروسکوپ روبشی الکترونی استفاده گردید. همچنین به منظور تعیین میزان بارگذاری ذرات کاتالیست پلاتین نشانده شده در واحد سطح بستر کربنی از روش ICP استفاده گردید. در خصوص روش پوشش دهی الکتروشیمیایی دستیابی به تعداد چرخه‌های ولتامتری که بتواند ضمن تأمین ذرات کاتالیست پلاتین در ابعاد نانو، توزیع مناسب و یکنواختی از نانوذرات پلاتین را در کل سطح ارائه دهد مدنظر قرار گرفت. نتایج نشان داد که روش ولتامتری با ۲۵ چرخه پوشش دهی نسبت به ۵، ۱۰ و ۱۰۰ چرخه قابلیت مطلوب لایه نشانی ذرات پلاتین را با بارگذاری مناسب پلاتین و حفظ قدرت الکتروکاتالیستی آن دارد. در بخش دیگری از این تحقیق تأثیر حضور پروب اولتراسونیک بر هسته زایی بیشتر ذرات کاتالیست پلاتین در وضعیت ۲۵ چرخه ولتامتری در لایه نشانی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده به روش ولتامتری جذب و واجذب هیدروژن و محاسبه مقاومت انتقال بار به روش امپدانس الکتروشیمیایی نشان از بهبود عملکرد فرایند لایه نشانی پلاتین در حضور پروب اولتراسونیک دارد. در مجموع نتایج مطالعات نشان داد که روش پوشش‌دهی الکتروشیمیایی با ولتامتری چرخه‌ای به میزان ۲۵ چرخه در حضور پروب اولتراسونیک می‌تواند لایه الکتروکاتالیستی مناسبی از نانوذرات پلاتین با میزان بارگذاری حداقلی پلاتین و فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب ارائه دهد.

۱۱-مراجع

- [1] A. J. Appleby, *Journal of Power Sources*, **29** (1990) 3.
- [2] M. L. Perry, T. F. Fuller, *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (2002) 59.
- [3] H. H. Mobius, *Journal of Solid State Electrochem*, **1** (1997) 2.
- [4] A. D. S. Tantram, *Energy Policy*, **2** (1974) 55.
- [5] T. Cui, C. W. Lin, C. Chien, Y. Chao, J. Van Zee, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 1216.
- [6] C. R. K. Rao, D. C. Trivedi, *Coordination Chemistry Reviews*, **249** (2005) 613.
- [7] J. Ustarroz, T. Altantzis, J. A. Hammons, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn, *Chemistry of Materials*, **26** (2014) 2396.
- [8] A. Maghsodi, Msc thesis, Dept of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, (2010).
- [9] P. Mahdian, Msc thesis, Dept of Chemistry, Azad University of North Tehran, Tehran (2013).
- [10] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, *Journal of Power Sources*, **105** (2002) 13.
- [11] A. Velázquez-Palenzuela, E. Brillas, C. Arias, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, P. L. Cabot, *Journal of Power Sources*, **225** (2013) 163.
- [12] R. K. Shervedani, S. A. Mozaffari, *Analytica Chimica Acta*, **562** (2006) 223.
- [13] R. K. Shervedani, M. Bagherzadeh, S. A. Mozaffari, *Sensor and Actuators B: Chemical*, **115** (2006) 614.
- [14] M. Saeidi, S. A. Mozaffari, S. Rahimnejad, R. Rahmanian, *Journal of Applied Chemistry*, **8** (2013) 79.
- [15] M. Amiri, *Journal of Applied Chemistry*, **9** (2009) 13.
- [16] H. Karimi, A. Pahlavan, *Journal of Applied Chemistry*, **3** (2012) 49.
- [17] S. A. Mozaffari, R. Rahmanian, M. Abedi, H. S. Amoli, *Electrochimica Acta*, **146** (2014) 538.
- [18] R. Rahmanian, S. A. Mozaffari, *Sensor and Actuators B: Chemical*, **207** (2015) 772.